

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE
DE NANCY

FACULTE DES SCIENCES

II

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR INGENIEUR

PAR JEAN MOUCHNINO
INGENIEUR ENSIC

ETUDE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION PAR CHROMATOGRAPHIE FRONTALE

CATALYSE HETEROGENE DE LA CONVERSION ORTHO-PARAHYDROGENES

SOUTENUES LE 13. 11 1964 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. M. NICLAUSE
MM. X. DUVAL
P. LE GOFF

Président
Examineurs

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE
DE NANCY

FACULTE DES SCIENCES

II

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR INGENIEUR

PAR JEAN MOUCHNINO
INGENIEUR ENSIC

ETUDE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION PAR CHROMATOGRAPHIE FRONTALE

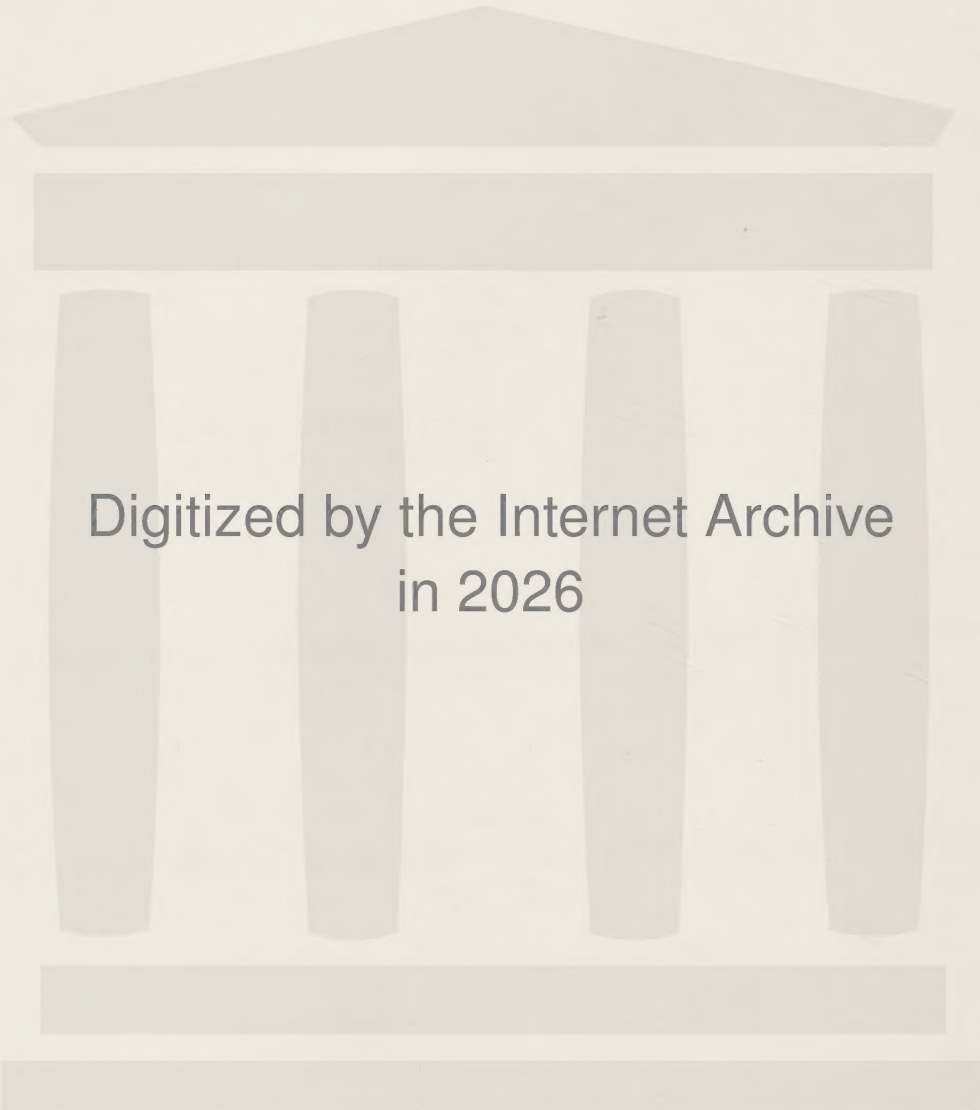
CATALYSE HETEROGENE DE LA CONVERSION ORTHO-PARAHYDROGENES

SOUTENUES LE

19 , DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. M. NICLAUSE
MM. X. DUVAL
P. LE GOFF

Président
Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555810_0038

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION

Professeurs honoraires : MM. CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY -
LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE -
De MALLEMANN - LONGCHAMON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT -
CHAPELLE - QUERIN - CHEVALLIER - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. RAUX - LIENHART - PIERRET.

PROFESSEURS

MM.			
URION	Chimie biologique	SCHWARTZ	Exploit. minière
DELSARTE	Analyse supérieure	GAYET	Physiologie
ROUBAULT	Géologie	MANGENOT	Phytopathologie
VEILLET	Biologie animale	MALAPRADE	Chimie
ECHEVIN	Botanique	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie théorique	BONVALET	Mécanique physique
BIZETTE	Physique	Mme ROIZEN	Physique
GUILLIEN	Electronique	KERN	Minéralogie
GIBERT	Chimie physique	BASTICK	Chimie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	DUCHAUFOUR	Pédologie
BOLFA	Minéralogie	NEEL	Chimie ind. orga.
NICLAUSE	Chimie	GARNIER	Agronomie
FAIVRE	Physique appliquée	WEPPE	Minéralogie appliquée
AUBRY	Chimie minérale	BERNARD	Géologie appliquée
DUVAL	Chimie	CERF	M.M.P.
COPPENS	Radiogéologie	CHAMPIER	Physique
FRUHLING	Physique	REGNIER	Physico-chimie
SUHNER	Physique expérimentale	GAY	Chimie biologique
HILLY	Géologie	WERNER	Botanique
LE GOFF	Génie chimique	CONDE	Zoologie
CHAPON	Chimie biologique	STEPHAN	Zoologie
HEROLD	Chimie industrielle	EYMARD	Cal. Dif. et Int.
		LEVISALLES	Chimie organique

MAITRES DE CONFERENCES ET PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.			
GOSSE	Génie chimique	Mme HERVE	Math. (propédeutique)
ROCCI	Géologie	AUROUZE	Géologie
VUILLAUME	Psychophysiologie	MARI	Chimie I.S.I.N.
PLAN	Mécanique physique	LAFON	Physique I.S.I.N.
Mme BASTICK	Chimie M.P.C. Epinal	FELDEN	Phy. Théor. et Nucl.
GUDEFIN	Physique	FLECHON	M.P.C. Epinal
HORN	Physique	VIGNES	Physique (Mines)
PRENTZ	Biologie animale	Mlle HUET	Math. (S.P.C.N.)

SECRETAIRE PRINCIPAL : C. CARON

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE - A MA FEMME

Témoignage de reconnaissance



A MON MAITRE

Monsieur X. DUVAL

Professeur à la Faculté des Sciences

Hommage respectueux

A V A N T - P R O P O S

-:-:-:-:-

Le présent travail a été effectué au laboratoire de cinétique hétérogène de Monsieur le Professeur DUVAL, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

Nous exprimons à notre Maître notre reconnaissance pour sa direction bienveillante et l'intérêt constant qu'il nous a porté tout au long de notre thèse.

Que Monsieur le Professeur LETORT, Directeur Général Scientifique du Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France, veuille bien accepter l'expression de notre profonde gratitude pour la sollicitude avec laquelle il nous a accueilli lorsque nous lui avons fait part de notre désir de préparer une thèse en liaison avec ce centre de recherche.

Nous adressons nos remerciements les plus vifs à Monsieur le Professeur NICLAUSE pour l'amabilité avec laquelle il a bien voulu assurer la présidence du jury et à Monsieur le Professeur LE GOFF pour avoir accepté d'en faire partie.

Nous remercions tout le personnel de la Faculté et de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques et, en particulier, Monsieur FLAYEUX, Aide technique au C.N.R.S., pour l'aide constante qu'ils nous ont apportée.

Que tout le groupe de chercheurs du laboratoire soit aussi remercié pour les nombreuses discussions auxquelles ils ont participé et qui nous ont permis de surmonter les moments difficiles qu'implique tout travail de recherche.

Nous exprimons l'expression de notre sincère gratitude au Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France pour l'aide matérielle qu'il a bien voulu nous accorder pour mener à bien ce travail.

TABLE DES MATIERES

-1-:-1-:-1-:-1-:-1-:-1-

	Pages
<u>Notations</u>	1
<u>Introduction</u>	3
 <u>Chapitre I : Théorie</u>	
1) Hypothèses	7
2) Bilan de matière	9
3) Isotherme de type I	12
4) Isotherme de type III	15
5) Isotherme de type II	16
6) Remarque générale	19
 <u>Objet du présent travail</u>	 20
 <u>Chapitre II : Description de l'appareil</u>	
1) Circuit de l'éluant et système d'introduction de l'éluat	23
2) La colonne	25
3) Le détecteur	27
4) Appareils de mesure en statique	27
 <u>Chapitre III : Etude des chromatogrammes à la sortie de la</u> <u>colonne - Détermination des isothermes</u>	
1) Marche d'une opération - Calculs	29
2) Résultats expérimentaux	33
a) Isothermes de type II et III	34
b) Isothermes à "bosses"	38

c) Isothermes à marches verticales	47
α) Krypton-Graphite de dissociation de SiC	47
β) Méthane-Graphite naturel	53
γ) Krypton-Iodure de cadmium	55
d) Conclusion	57

Chapitre IV : Etude des transformations d'une bande d'adsorption

1) Généralités	61
2) Krypton-Billes de verre	63
a) Théorie	63
b) Partie expérimentale	67
c) Remarque	71
3) Eau-Sphéron 6 graphité à 2700°C	73
4) Méthane-Sphéron 6 graphité à 2700°C	76

Chapitre V : Cas des pressions partielles d'éluat élevées.

Détermination d'isothermes

1) Azote-Sphéron 6 graphité à 2700°C	83
2) Gaz carbonique-Sphéron 6 graphité à 2700°C	87

<u>Conclusion</u>	90
-------------------------	----

<u>Bibliographie</u>	94
----------------------------	----

NOTATIONS

-:-:-:-

a	Aire (mm^2)
c	vitesse linéaire du courant gazeux (cm/s)
h	déviati on du galvanomètre (mm)
h_m	déviati on relative à p_m
H	déviati on relative à p_s
k	constante de proportionnalité
m	masse d'adsorbant contenu dans la colonne (g)
N	nombre de molécules de mélange introduites dans la colonne
N_1	nombre de molécules d'éluant introduites dans la colonne
p	pression partielle de l'éluat (mm Hg)
p_m	pression partielle maxima d'éluat lors d'un essai
p_s	pression saturante de l'éluat à la température de l'expérience
p_a	pression atmosphérique
q	quantité d'éluat adsorbée par unité de longueur de colonne (cm^3)
q_1	" " " " " " " " " (moles)
$q = f(x)$	équation de l'isotherme
q'	quantité d'éluant adsorbé par unité de longueur (cm^3)
Q	quantité d'éluat adsorbée par gramme d'adsorbant (cm^3 NTP)
r	rapport p/p_s
r_f, r_e, r_t, r'	r correspondant aux points de contact de tangentes à l'isotherme

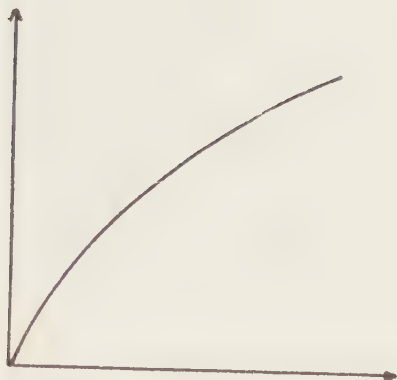
r_s	r correspondant aux points d'intersection avec l'isotherme de tangentes
s	temps nécessaire au déroulement de 1 mm de papier de l'enregistreur (s)
t	temps (s)
t_r	temps de rétention
t_m	temps correspondant au remplissage du volume mort
t'_r	temps de rétention réduit ($t_r - t_m$)
T_a	température ambiante (°C)
v	débit du mélange éluant-éluat (cm^3/s)
v_1	débit à la sortie de la colonne tant que le front n'est pas sorti
$V(t)$	volume d'éluant qui sort pendant le temps t (cm^3)
w	débit dans la colonne
x	fraction molaire de l'éluat
x_m	fraction molaire maxima lors d'un essai
x_r, x_e	x correspondant aux points de contact de tangentes à l'isotherme
z	abscisse d'une section de la colonne (cm)
z_t	abscisse de l'extrémité de la colonne
z_f, z_d	abscisses des parties raides d'une bande d'adsorption
α	volume vide par unité de longueur (cm^3)
α_1	" " " " " " (moles)
θ	température de l'expérience (°C)
μ	quantité d'éluat qui reste dans la colonne (cm^3)
μ'	quantité d'éluat qui est sortie de la colonne (cm^3)

I N T R O D U C T I O N

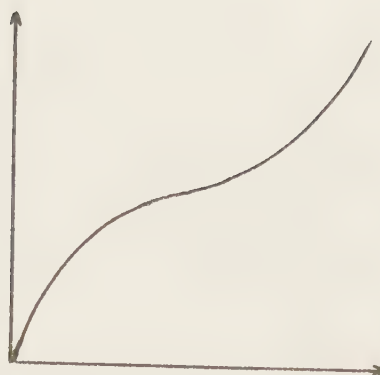
-:-:-:-

La chromatographie est essentiellement une méthode d'analyse qui a pour objet la séparation des constituants d'un mélange. Des trois techniques possibles - analyse par élution, analyse frontale et analyse par déplacement - seule la première est pratiquement utilisée dans ce but. Mis à part cette application, la chromatographie permet aussi d'étudier la répartition d'un corps - éluat - entre une phase fixe - adsorbant - et une phase mobile - éluant -. En particulier, par la technique de l'analyse frontale, on peut, dans certains cas, tracer les isothermes d'adsorption à partir des chromatogrammes.

Rappelons que la plupart des isothermes peuvent se classer, d'après leur forme, dans l'un des cinq types suivants (1) :



T Y P E I



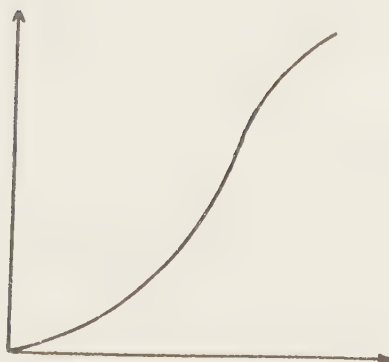
T Y P E II



T Y P E III



T Y P E IV



T Y P E V

En abscisse : Pression d'équilibre

En ordonnée : Quantité adsorbée

Le fait qu'il existe une relation entre la forme du chromatogramme et celle de l'isotherme est connu depuis longtemps. WILSON (2), puis WEISS (3) et DE VAULT (4) simultanément, furent les premiers à en donner une interprétation quantitative dans le cas d'isothermes linéaires et de types I et III. GLUECKAUF (5) étudia ensuite l'isotherme de type II et établit les formules permettant de calculer des points de l'isotherme dynamique * quand une partie du chromatogramme est diffuse (6).

Avant les travaux de GREGG et STOCK (7), des études expérimentales avaient déjà été faites en liquide-solide - éluant et éluat : liquides, adsorbant : solide - pour des isothermes de types I et II (8 et 5) et en gaz-solide pour des isothermes de type I (9, 10 et 11). Ces différents auteurs utilisaient la technique de l'analyse frontale qui fut mise au point par TISELIUS et CLAESSON (12 et 10) en liquide-solide et par PHILIPPS (13 et 9) dans les autres cas. GREGG et STOCK, en appliquant directement les résultats de la chromatographie liquide-solide, étudièrent en gaz-solide, et par la même méthode, les cinq types. Ils introduisaient en continu dans une colonne, thermostatée à 25°C et contenant divers adsorbants (gels de silice, carbonates de calcium, alumine activée), un mélange d'azote et d'un hydrocarbure (n-pentane, n-hexane, cyclohexane, benzène). Les fronts à la sortie de la colonne étaient détectés par une cellule à conductivité. En éluant ensuite par de l'azote seul, ils obtenaient les queues de désorption. La forme des chromatogrammes et les points de l'isotherme dynamique concordaient en général de façon précise avec l'isotherme statique.

SCHAY (14), en étudiant des isothermes de type I, fut amené à reprendre la théorie directement en gaz-solide. Il existe en effet une différence fondamentale entre la chromatographie liquide-solide et la

* Une isotherme est dite dynamique quand elle est déterminée par une méthode dynamique, statique quand elle est déterminée par une méthode statique.

chromatographie gaz-solide. Dans le premier cas, l'adsorption de l'éluat provoque le départ d'un même nombre de molécules d'éluant de la surface de l'adsorbant, de sorte que le débit reste constant à travers une section quelconque de la colonne. Dans le second cas, par contre, le processus d'adsorption crée une variation de débit. SCHAY montra, comme nous le verrons ci-dessous, que les résultats de GLUECKAUF ne peuvent s'appliquer en gaz-solide que si la valeur maxima de la pression partielle de l'éluat est assez faible. C'était le cas dans les travaux de GREGG et STOCK (la valeur maxima n'était pas, en général, supérieure à 100 mm de mercure) et ce sera le cas dans la plupart de nos travaux.

C h a p i t r e I

-:-:-:-:-

T H E O R I E

-:-:-:-

En supposant, a priori, que l'hypothèse de la chromatographie idéale permette de rendre compte des phénomènes observés, nous montrerons, tout d'abord, que les équations déduites du bilan de matière, pour une section quelconque de la colonne, se réduisent à celle obtenue par WILSON en liquide-solide quand la fraction molaire maxima d'éluat est petite. De cette équation, nous déduirons ensuite la forme des chromatogrammes pour les isothermes de types I, II et III, ainsi que les formules permettant de déterminer l'isotherme dynamique.

1) Hypothèses.

Toute section est repérée par son abscisse z sur l'axe de la colonne.

Soit α le volume vide total (inter- et intragranulaire) par unité de longueur de la colonne. On le suppose constant tout le long du garnissage ; les résultats donnés dans le deuxième chapitre justifient cette hypothèse.

Au début, seul un courant d'éluant traverse la colonne. Lorsque le mélange - éluat, éluant - est admis, il se crée un front dans la phase gazeuse et un dans la phase fixe. Le front dans la phase gazeuse provoque l'avancement du front dans la phase fixe par échange moléculaire avec l'adsorbant et le précède donc nécessairement. Il a tendance à s'étendre dans la colonne par diffusion longitudinale et par entraînement des molécules qui ne s'adsorbent pas immédiatement. L'hypothèse de la chromatographie idéale consiste à négliger tout effet cinétique qui provoque son élargissement. On suppose donc qu'il n'y a pas de diffusion longitudinale et que l'équilibre d'adsorption est instantané, de sorte que, à tout moment et à tout endroit de la colonne, la relation entre la quantité adsorbée par unité de longueur - q - et la fraction molaire d'éluat - x - est donnée par l'isotherme d'adsorption - $q = f(x)$ -. Les deux fronts, dans la phase gazeuse et dans la phase fixe, coïncident alors.

Soit w le débit de gaz à travers une section de la colonne. La vitesse linéaire du courant gazeux - $c = w/\alpha$ - n'est fonction que de l'abscisse z et du temps t , si l'on fait abstraction d'une part de sa composante transversale, due aux ramifications des canaux intergranulaires, et, d'autre part, du fait que, dans un canal, la vitesse est maxima dans l'axe et tend vers zéro au voisinage de la paroi.

La fraction molaire d'éluat - x - n'est aussi fonction que de z et t ; en effet la vitesse de diffusion transversale est supposée très grande et le gradient transversal, dû au processus d'adsorption, est négligé. Par conséquent, q ne dépend aussi que de z et t .

Etant donné la longueur peu importante de la colonne et les

faibles débits utilisés en analyse frontale, le gradient de pression est pratiquement négligeable. Les variations de c ne sont donc dues qu'au processus d'adsorption.

Dans ces conditions, nous avons trois fonctions - c , x et q - qui dépendent de deux variables indépendantes - z et t -. Pour les déterminer, trois relations indépendantes sont nécessaires. Une est déjà connue - $q = f(x)$ - ; le bilan de matière effectué au paragraphe suivant nous donnera les deux autres.

2) Bilan de matière.

Soit un élément de colonne, de longueur Δz , suffisamment petit pour que $\frac{\partial w}{\partial z}$ et $\frac{\partial x}{\partial z}$ puissent être considérés comme constants.

- A l'instant t , à l'entrée de l'élément le débit est w et la fraction molaire d'éluat x .

A la sortie ils sont égaux à :

$$w + \frac{\partial w}{\partial z} \cdot \Delta z$$

$$x + \frac{\partial x}{\partial z} \cdot \Delta z$$

- Pendant le temps Δt suivant, suffisamment petit pour que $\frac{\partial q}{\partial t}$ et $\frac{\partial x}{\partial t}$ puissent être considérés comme constants, il entre :

$$x \cdot w \cdot \Delta t$$

et il sort :

$$(x + \frac{\partial x}{\partial z} \cdot \Delta z) (w + \frac{\partial w}{\partial z} \cdot \Delta z) \cdot \Delta t$$

La variation de la quantité d'éluat est donc, en négligeant les termes du second ordre :

$$(w \cdot \frac{\partial x}{\partial z} + x \cdot \frac{\partial w}{\partial z}) \cdot \Delta z \cdot \Delta t$$

Elle est égale à la variation de la quantité adsorbée et à la variation de la quantité d'éluat dans le volume mort, c'est-à-dire à :

$$\frac{\partial q}{\partial t} \cdot \Delta z \cdot \Delta t$$

et $\alpha \frac{\partial x}{\partial t} \cdot \Delta z \cdot \Delta t$

Le bilan matière de l'éluat est donc :

$$w \cdot \frac{\partial x}{\partial z} + x \cdot \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\partial q}{\partial t} + \alpha \frac{\partial x}{\partial t} = 0$$

ce qui peut s'écrire aussi :

$$c \cdot \frac{\partial x}{\partial z} + x \cdot \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial x}{\partial t} = 0 \quad (I - 1)$$

Pour le gaz porteur on obtient de même :

$$\frac{\partial (1-x)}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial z} (1-x) = 0 \quad (I - 2)$$

En ajoutant (I - 1) et (I - 2), qui sont les deux autres relations cherchées, le rapport étroit qui existe entre le processus d'adsorption et la variation du débit est bien mis en évidence. On a en effet :

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad (I - 3)$$

Dans l'équation (I - 1), si la fraction molaire maxima d'éluat est petite, $x \frac{\partial c}{\partial z}$ peut être négligé. (I - 1) devient alors :

$$c \frac{\partial x}{\partial z} + \frac{1}{\alpha} \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial x}{\partial t} = 0 \quad (I - 4)$$

L'équation (I - 4) est identique à celle que WILSON (2) avait obtenue en chromatographie liquide-solide. En toute rigueur, elle n'est valable, en chromatographie gaz-solide, que si c est constant, ce qui, d'après l'équation (I - 3) n'est compatible qu'avec la disparition complète du processus d'adsorption. (I - 2) n'a alors plus de signification.

Cette équation (I - 4) qui, dans le cas de la chromatographie gaz-solide, n'est qu'approchée, est rigoureuse dans le cas de la chromatographie liquide-solide. Rappelons en effet que, dans ce cas, l'adsorption de l'éluat provoque un départ équivalent de molécules de soluté de la surface d'adsorption. c reste donc constant. Les équations (I - 1) et (I - 2) deviennent identiques car il faut introduire dans la seconde un terme tenant compte de l'adsorption de l'éluant.

On est ramené, si x est suffisamment petit, à une seule équation que nous allons transformer.

En introduisant $q = f(x)$ et la relation entre les dérivées partielles

$$\frac{\partial x}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial x} = -1$$

l'équation (I - 4) devient :

$$\frac{\partial x}{\partial z} - \left[1 + \frac{f'(x)}{\alpha} \right] \frac{\partial z}{\partial t} \cdot \frac{\partial x}{\partial z} = 0 \quad (\text{I} - 5)$$

c'est-à-dire :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial t} \right)_x = \frac{c}{1 + \frac{f'(x)}{\alpha}} \quad (\text{I} - 6)$$

D'après l'équation (I - 6), à une fraction molaire x , correspond un point du front qui avance à vitesse constante. Cette vitesse est liée à $f'(x)$ et suivant la manière dont $f'(x)$ varie en fonction de x , l'aspect du front sera différent. On est donc amené à distinguer plusieurs cas selon la forme

de l'isotherme. Nous étudierons dans les paragraphes suivants les isothermes de type I, III et II. L'aspect des fronts pour les autres types en découle directement.

3) Isotherme de type I.

La valeur de $f'(x)$ diminue quand x augmente, de sorte qu'un point du front avance d'autant plus vite que la fraction molaire qui lui correspond est plus grande. On peut donc représenter (Schéma I-1) ainsi la transformation du front (en supposant qu'au début il y ait déjà dans la colonne une certaine quantité d'éluat) :

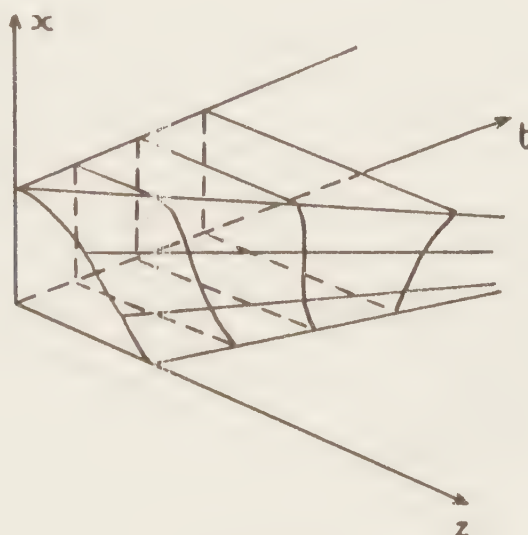


Schéma I - 1

Le dernier front obtenu ne peut pas exister physiquement. Il se crée donc un front raide dont la position est donnée par le bilan de matière. Dans nos essais, puisqu'il n'y a pas d'éluat dans la colonne au début de l'expérience, ce bilan s'écrit :

$$\alpha x_m z + f(x_m) z = v t x_m \quad (I - 7)$$

v : débit du mélange éluat - éluant

x_m : fraction molaire de l'éluat à l'entrée de la colonne.

Ce front raide, qui s'établit dès le début, se propage et sort après un temps t_r dont la valeur permet de calculer $f(x_m)$, c'est-à-dire un point de l'isotherme, si x_m ainsi que α sont connus.

Le front étant sorti, en éluant par le gaz porteur l'adsorbat contenu dans la colonne, on obtient la queue de désorption. Tous les raisonnements qui ont été faits pour le front d'adsorption sont encore valables, de sorte qu'on peut représenter (Schéma I - 2) ainsi la transformation de la queue :

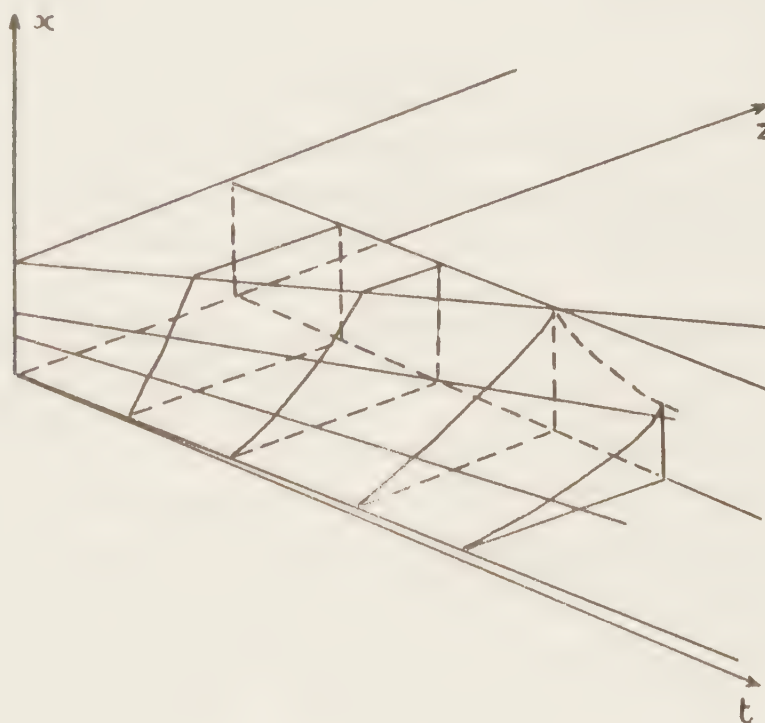


Schéma I - 2

A la sortie le chromatogramme est le suivant (Schéma I - 3) :

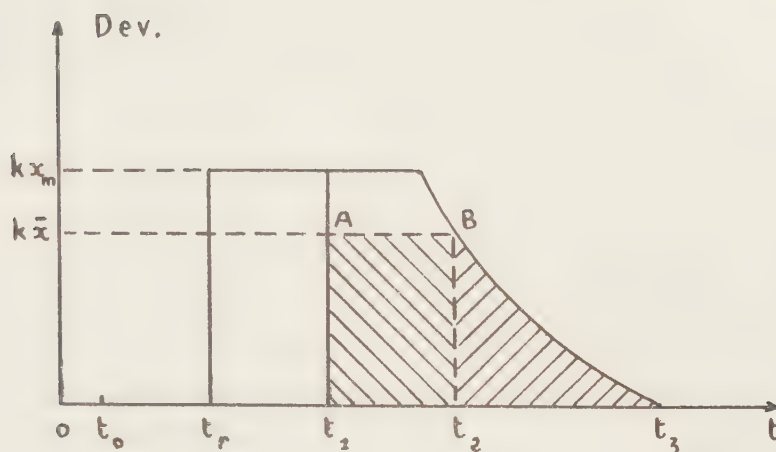


Schéma I - 3

- t_0 début de l'introduction du mélange
 t_1 fin de l'introduction du mélange et début de l'élution
 t_1 est pris comme origine des temps pour l'élution.

On suppose que le signal lu au galvanomètre est proportionnel à x . Nous reviendrons par la suite sur cette hypothèse.

Soit μ la quantité d'éluat qui reste dans la colonne lorsque la fraction molaire à la sortie est $\bar{x}$.

On a, en appelant z_t l'abscisse de l'extrémité de la colonne :

$$\mu = \int_0^{z_t} (\alpha x + q) dz = \left[(\alpha x + q) z \right]_0^{z_t} - \int_0^{z_t} \left(\alpha \frac{\partial x}{\partial z} + \frac{\partial q}{\partial z} \right) z dz$$

c'est-à-dire :

$$\mu = (\alpha \bar{x} + \bar{q}) z_t - \int_0^{z_t} (\alpha + f'(x)) \frac{\partial x}{\partial z} z dz$$

D'après l'équation (I - 6) on a :

$$\alpha + f'(x) = c \alpha \left(\frac{\partial t}{\partial z} \right)_x = \frac{c \alpha t}{z}$$

D'où :

$$\int_0^{z_t} (\alpha + f'(x)) \frac{\partial x}{\partial z} z dz = \alpha ct \int_0^{z_t} dx = \alpha ct \bar{x} \quad x(0,t) = 0$$

Donc :

$$\mu = (\alpha \bar{x} + \bar{q}) z_t - vt \bar{x} \quad (I - 8)$$

v est le débit du gaz porteur ; il est pratiquement égal à celui du mélange. Or μ est proportionnel à l'aire $t_2 B t_3$, $vt \bar{x}$ à l'aire $t_1 A B t_2$. Donc par mesure de l'aire hachurée, on peut calculer la quantité adsorbée $\bar{q}$ pour toutes les fractions molaires comprises entre 0 et x_m , ce qui permet de déterminer toute l'isotherme de désorption en une seule expérience.

Remarque : L'équation (I - 8) peut surprendre à première vue puisqu'elle fait intervenir le produit de grandeurs instantanées (dans le temps et dans l'espace) par la longueur de la colonne. Mais sa forme même suggère qu'elle se réduise directement à l'expression d'un bilan de matière relatif à des conditions de fonctionnement convenablement choisies de la colonne. Supposons en effet qu'on alimente la colonne avec un gaz de teneur $\bar{x}$; après arrêt de l'introduction au temps t_1 (Schéma I - 3), il reste dans la colonne au temps t_2 la quantité μ qui est manifestement égale à l'expression donnée par l'équation (I - 8). La seule hypothèse d'un tel raisonnement consiste à admettre que le déroulement de l'analyse frontale à partir de l'instant t_2 au cours de l'expérience réelle (alimentation par un gaz de teneur x_m) est identique à ce que serait ce même déroulement si la colonne était alimentée dans les conditions précédentes (teneur $\bar{x}$), donc qu'elle ne possède pas de "mémoire". La concordance avec le calcul précédent confirme cette représentation intuitive.

4) Isotherme de type III.

Dans ce cas, la valeur de $f'(x)$ croît avec x , de sorte que le

front d'adsorption est diffus et la queue de désorption raide. On a donc le chromatogramme suivant (Schéma I-4) :

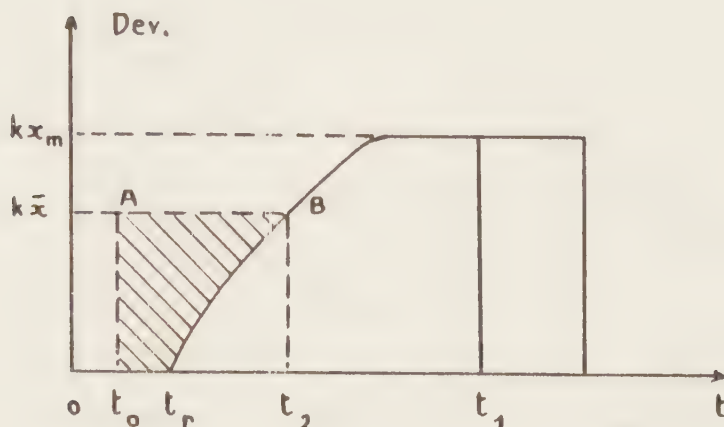


Schéma I - 4

La quantité μ' - correspondant à $\bar{x}$ - qui est sortie de la colonne, est donnée par :

$$\mu' = vt\bar{x} - \bar{q}z_t - \alpha \bar{x}z_t \quad (I - 9)$$

Or μ' est proportionnel à l'aire $t_r B t_2$, $vt\bar{x}$ à l'aire $t_0 A B t_2$; donc $\bar{q}$ est lié à l'aire hachurée. L'isotherme d'adsorption peut être ainsi déterminé en une seule expérience. Quant aux points de l'isotherme de désorption, ils ne peuvent pas être obtenus par cette méthode.

5) Isotherme de type II.

Rappelons qu'une telle isotherme a la forme suivante (Schéma I-5) :

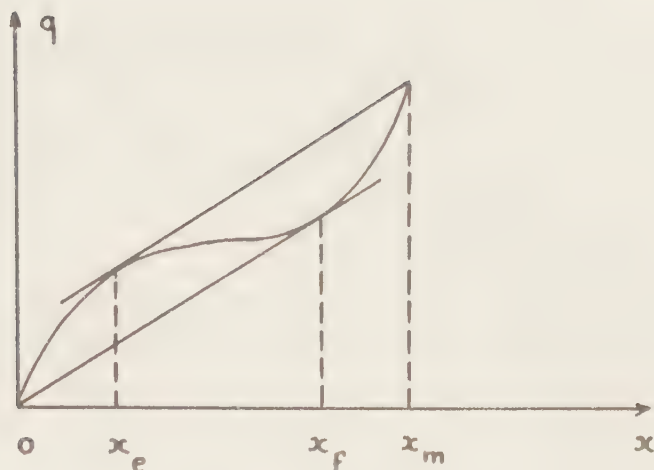


Schéma I - 5

Elle tourne tout d'abord sa concavité vers l'axe des x , comme une isotherme de type I, puis vers l'axe des q , comme une isotherme de type III. Le front d'adsorption est donc raide puis diffus. Soit x_f la fraction molaire pour laquelle le front devient diffus. Le point correspondant est sur un front raide, donc d'après l'équation (I - 7) :

$$z = \frac{vt x_f}{\alpha x_f + f(x_f)}$$

Il est aussi sur un front diffus, donc d'après l'équation (I - 6) en l'intégrant :

$$z = \frac{vt}{\alpha + f'(x_f)}$$

En égalant les deux relations, il en résulte :

$$f'(x_f) = \frac{f(x_f)}{x_f} \quad (\text{I} - 10)$$

L'équation (I - 10) montre que x_f s'obtient en menant la tangente à l'isotherme, issue de l'origine.

Dans le cas de la désorption, la queue est raide puis diffuse.

x_e étant la fraction molaire pour laquelle la queue devient diffuse, on trouve, par un raisonnement identique à celui qui précède, qu'elle est obtenue en menant la tangente à l'isotherme issue du point d'abscisse x_m . On a en effet :

$$f'(x_e) = \frac{f(x_m) - f(x_e)}{x_m - x_e} \quad (\text{I} - 11)$$

Le chromatogramme est le suivant (Schéma I - 6) :

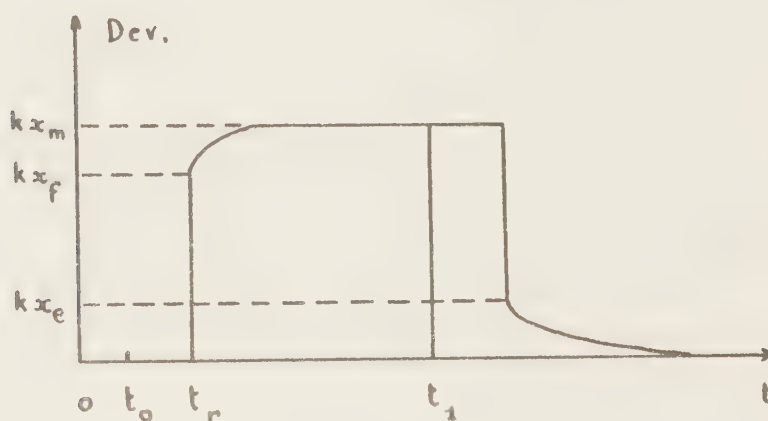


Schéma I - 6

Il permet de calculer des points de l'isotherme d'adsorption pour les fractions molaires comprises entre x_f et x_m (équation I - 9) et de l'isotherme de désorption pour les fractions molaires inférieures à x_e (équation I - 8).

Quand x_m est plus petit que x_f , le front est raide et l'équation (I - 7) permet de déterminer l'isotherme d'adsorption point par point. Quant à l'isotherme de désorption, on ne peut pas la tracer, par cette méthode, pour des valeurs de x supérieures à l'abscisse du point d'inflexion de l'isotherme.

6) Remarque générale.

Si le mélange de gaz est introduit dans la colonne pendant un temps tel que tout l'adsorbant ne soit pas saturé à la pression partielle d'introduction, la bande, ainsi formée, est transformée par le gaz porteur qui est ensuite admis seul. On peut étudier le développement de cette bande à l'aide des équations qui ont été établies dans ce chapitre. Nous ne le ferons pas ici, mais à propos de chaque cas expérimental considéré.

O B J E T D U P R E S E N T T R A V A I L

-:-:-:-:-

Nous nous sommes principalement proposé de vérifier si les résultats de GLUECKAUF appliqués à la chromatographie gaz-solide, dans le domaine des faibles fractions molaires d'éluat, permettraient, pour des cas non encore étudiés, de rendre compte de la forme des chromatogrammes et de tracer les isothermes d'adsorption.

Cette étude comprend deux parties :

La première est relative aux chromatogrammes obtenus à la sortie de la colonne en la laissant se saturer à la pression partielle de l'adsorbat et en éluant ensuite. Des isothermes de forme classique (types II et III) et de types particuliers ont été ainsi étudiées.

Certaines isothermes présentent en effet une série de marches comprenant des parties verticales. Ces parties verticales correspondent à des pressions sensiblement constantes et traduisent des changements de phase successifs dans le film adsorbé, chaque marche intéressant une couche monomoléculaire. Dans ce laboratoire, L. BONNETAIN, X. DUVAL et M. LETORT (15) et P. SOUNY (16) ont obtenu de telles marches relatives à la deuxième couche d'adsorption du méthane sur des corps lamellaires comme le graphite, le sulfure de molybdène, l'iodure de cadmium..., tandis que

A. THOMY (17) a obtenu les marches relatives à la première couche d'adsorption du krypton sur les mêmes adsorbants. Dans certains cas la courbe présente une série de "bosses" qui, comparées aux exemples précédents, paraissent être des formes atténuées de marches. Des isothermes de ce type ont été mises en évidence, par exemple, lors de l'adsorption de l'azote sur le graphite par JOYNER et EMMETT (18) et lors de l'adsorption de l'argon sur le même corps par BEEBE et BISCOE (19) et par M.L. CORRIN (20).

Les différents couples adsorbat-adsorbant utilisés lors de notre étude sont :

- Krypton-Billes de verre à la température de l'azote liquide) Isotherme
de type II
- Eau-Sphéron 6 graphité à 2700°C à la température de la gla-) Isotherme
ce fondante) de type III
- Méthane-Sphéron 6 graphité à 2700°C à la température de l'a-)
zote liquide) Isothermes
à
- Méthane-Sphéron 6 graphité à 2700°C à la température de) "bosses"
l' oxygène liquide)
- Krypton-Graphite de dissociation de carbure de silicium à)
la température de l'azote liquide) Isothermes
- Méthane-Graphite naturel à la température de l'azote liquide) à
marches
- Krypton-Iodure de cadmium à la température de l'azote liqui-)
de)

La seconde partie de cette étude concerne le développement d'une bande d'adsorption à l'intérieur de la colonne pour trois types d'isothermes :

- Isotherme de type I : Krypton sur billes de verre à la température de l'azote liquide lorsque la fraction molaire est inférieure à x_f .

- Isotherme de type III : Eau sur sphéron 6 graphité à 2700°C à la température ambiante.

- Isotherme de type IV : Méthane sur sphéron 6 graphité à 2700°C à la température de l'azote liquide lorsque la fraction molaire de l'éluat a une valeur comprise dans un domaine que nous préciserons plus loin.

Notre travail comprend une dernière partie distincte des deux autres : elle est consacrée à l'étude, pour des fractions molaires plus élevées, d'isothermes dont les fronts devraient être raides. Elle nous a permis, d'une part, de confirmer des observations que nous avons faites précédemment et, d'autre part, de montrer que, dans certaines conditions, on peut retrouver alors l'isotherme statique avec une précision satisfaisante.

Les deux couples adsorbant-adsorbat ainsi étudiés sont :

- Azote-Sphéron 6 graphité à 2700°C à la température de l'azote liquide :

- Gaz carbonique-Sphéron 6 graphité à 2700°C à la température de la carboglace.

C h a p i t r e I I

-:-:-:-

D E S C R I P T I O N D E L ' A P P A R E I L

-:-:-:-:-:-:-:-

Tout chromatographe comprend : le circuit de l'éluant et le système d'introduction de l'éluat ; la colonne et son thermostat ; le détecteur, son thermostat et l'appareil permettant d'enregistrer les variations de la grandeur qu'il mesure. Nous examinerons, dans les trois premiers paragraphes, ces différentes parties qui sont schématisées à la figure n° 1. Avant toute étude dynamique, l'isotherme est déterminée par la méthode statique. Les appareils classiques utilisés seront décrits de manière succincte à la fin de ce chapitre.

1) Circuit de l'éluant et système d'introduction de l'éluat.

Pour obtenir un débit d'éluant constant le manodétendeur à double détente "PRIOR PRECIS" (Oxydrique Française) est réglé de telle sorte que la membrane du second détendeur supporte de part et d'autre

une pression peu différente (en amont 1 Kg/cm^2 , en aval $0,7 \text{ Kg/cm}^2$). Par ailleurs les volumes importants sont thermostatés. Dans ces conditions, les variations de débit sont inférieures à 3 %.

L'éluant, de l'hydrogène en général, est purifié par passage sur de l'amiante palladié à 400°C , puis sur un desséchant (perchlorate de magnésium). Les autres impuretés, ainsi que les traces d'eau qui subsistent, sont éliminées par un piège à charbon actif à -195°C .

Le système d'introduction de l'éluat est différent suivant la valeur maxima de la pression partielle utilisée :

- Lorsque cette valeur est inférieure à 100 mm de mercure, le mélange est obtenu à l'aide d'un saturateur (fig. n° 2). Dans la première ampoule l'éluat est condensé puis purifié. L'hydrogène passe dessus et l'entraîne à une pression qui n'est probablement pas constante, mais qui est, en tout cas, plus grande que la pression saturante p_s correspondant à la température θ de l'expérience. En effet la température de l'ampoule est supérieure, de quelques degrés centigrades, à θ . La seconde partie du saturateur, qui est à θ , donne p_s par condensation d'une partie de l'éluat. Elle est constituée par une colonne, d'environ un mètre de longueur et de un centimètre de diamètre, contenant des billes de verre. Le robinet (4) permet de court-circuiter une partie de l'hydrogène et d'avoir ainsi différentes valeurs de p/p_s . Les volumes morts de l'appareil sont réduits au minimum, en particulier celui qui est compris entre les robinets (1) et (3) et celui qui sépare le saturateur de la colonne.

- Lorsque la pression partielle est supérieure à 100 mm de mercure, le mélange est obtenu par admission directe de l'éluat, provenant d'un cylindre, dans l'éluant. Ce dernier passe en continu dans le saturateur et l'éluat arrive par le robinet (5). Les différentes pressions partielles s'obtiennent par variation du débit des deux gaz.

Le front du mélange, à son arrivée sur l'adsorbant, n'étant pas raide, le montage de deux colonnes identiques, en parallèle, s'est révélé nécessaire. Les volumes morts importants qui précèdent la colonne sont, par la même occasion, éliminés.

Remarque : Parmi les éluats, le krypton, fourni par l'"AIR LIQUIDE", contient plus de 1 % de xénon. Pour le purifier nous avons employé la méthode préconisée par LARHER (21). Le krypton est condensé dans une ampoule à - 195°C ; on le laisse s'évaporer lentement et on le recueille dans la première ampoule du saturateur qui est à la même température. Entre les deux, une colonne de charbon actif, à la température de la carbo-glace, adsorbe sélectivement le xénon. D'après LARHER, le taux de xénon est ainsi abaissé à 0,0025 %.

2) La colonne.

La colonne, en pyrex, préalablement lavée à l'acide nitrique à l'eau, est remplie de la manière suivante : l'adsorbant est introduit sur une hauteur de deux à trois centimètres ; on la tapote jusqu'à ce que le niveau reste sensiblement constant ; on recommence en introduisant toujours la même hauteur d'adsorbant. Cette opération terminée, elle est bouchée par de la laine de quartz, en prenant soin de ne pas tasser davantage l'adsorbant, puis soudée à l'appareil.

La question se pose de savoir si, par cette méthode, le remplissage ainsi obtenu est homogène. Deux critères nous permettent une réponse affirmative :

- La constance de la densité apparente d'un même adsorbant servant au remplissage de différentes colonnes. Par exemple, pour le sphéron 6 graphité à 2700°C, nous avons les résultats suivants :

Diamètre intérieur	Longueur de la colonne	Forme de la colonne	Densité apparente
6 mm	31,8 cm	Droite	0,45
4 mm	34,3 cm	En U	0,42
2 mm	40 cm	En U	0,43

La densité apparente reste constante à 7 % près.

- Le résultat de l'expérience suivante : une fois le front sorti de la colonne, on descend le Dewar à vitesse constante en continuant d'introduire le mélange. La partie de la colonne émergeant du bain de thermostatation est réchauffée. La courbe enregistrée, qui est liée à la quantité adsorbée par unité de longueur, ne s'écarte pas plus de quelques pour cent du tracé rectiligne moyen.

Les fines ont tendance à se rassembler dans l'axe, ce qui pourrait amener un élargissement du front par suite de la variation de la vitesse linéaire du courant gazeux à travers une section transversale de la colonne. Nous avons donc tamisé les adsorbants lorsqu'ils étaient hétérogènes : graphite de dissociation de SiC : 100 - 140 A.S.T.M. ; iodure de cadmium : 50 - 80 A.S.T.M..

Les températures de - 195°C, - 183°C, - 78°C, 0°C sont obtenues respectivement par des bains d'azote liquide, d'oxygène liquide, de neige carbonique dans l'alcool et de glace dans l'eau. A - 78°C, la température est mesurée par un thermomètre à tension de vapeur de gaz carbonique ; à - 195°C et -183°C par un thermomètre à tension de vapeur d'oxygène. Avec l'azote et l'oxygène le bain conserve une température constante au dixième de degré près pendant toute une journée ; le bain de neige carbonique, qui est très long à se stabiliser, varie de deux dixièmes

de degré environ. Les tensions de vapeur des éluats sont prises dans les tables (22).

Le Dewar de la colonne, qui contient ces différents bains, est fixé sur un bâti coulissant sur deux glissières. Il est équilibré par un contrepoids et le fil d'acier qui les relie passe sur une poulie solidaire de l'arbre d'un moteur qui tourne à un tour/minute. On peut ainsi le descendre à vitesse constante.

3) Le détecteur.

Un détecteur à flamme, analogue à celui de R.P.W. SCOTT (23), avait été construit au début de notre travail. Par suite de la trop grande instabilité de la ligne de base, nous avons dû renoncer à son utilisation.

Nous employons une cellule à conductivité GOW MAC, modèle PRETZEL 9285, en laiton, à quatre filaments spiralés en tungstène. Son temps de réponse assez court est de 1,5 s. Elle est alimentée par un courant de 250 mA fourni par une batterie d'accumulateurs de 12 V (fig.3).

Le catharomètre est placé dans un thermostat à air. Un vertex relié à deux lampes de dix watts permet de réguler la température : lorsque la température ambiante varie de deux à trois degrés centigrades, un thermomètre, placé dans un bloc de laiton proche de la cellule, n'indique pas des variations supérieures à deux dixièmes de degré.

L'enregistreur est un galvanomètre SEFRAM, type ORVAT, qui est particulièrement adapté à la mesure des tensions dans les circuits de faible résistance, ce qui est le cas pour la cellule dont la résistance nominale est égale à 22 ohms. Son temps de réponse est de 2 s.

4) Appareils de mesure en statique.

Pour tracer les isothermes d'adsorption par la méthode statique on utilise un appareil du type volumétrique à volume constant, grâce auquel

pour connaître une quantité adsorbée, il suffit de mesurer, avant et après adsorption, la pression du gaz dans des volumes géométriques donnés.

Tout appareil de ce genre comprend deux parties principales :

- l'une où l'on mesure la quantité de gaz qui va être mise en contact avec le solide ;
- l'autre qui est constituée par la cellule d'adsorption.

Deux appareils de ce genre nous ont été nécessaires. L'un permet d'opérer à des pressions inférieures à 8 mm de mercure ; l'autre couvre un domaine qui s'étend de 1 cm de mercure à 50 cm de mercure.

L'appareil à basse pression est semblable à celui de WOOTEN et BROWN (24). Il se caractérise principalement par :

- Des vannes à mercure ;
- Un tube en U, précédant l'ampoule d'adsorption, refroidi à -78°C pour piéger la vapeur de mercure ;
- Une jauge de MAC-LEOD qui mesure les pressions comprises entre 10^{-3} mm de mercure et 8 mm de mercure.

L'appareil à haute pression est inspiré de celui de TEICHNER (25). Il se caractérise principalement par :

- Un manomètre de zéro qui permet de travailler à volume constant ;
- Un manomètre de mesure ;
- Un cathétomètre pour lire les pressions jusqu'à 50 cm de mercure.

C h a p i t r e I I I

-:-:-:-:-

ETUDE DES CHROMATOGRAMMES A LA SORTIE DE LA COLONNE

DETERMINATION DES ISOTHERMES

-:-:-:-:-

1) Marche d'une opération - Calculs.

L'adsorbant est dégazé, dans un courant d'hydrogène, par chauffage, lorsque c'est possible ; ce dégazage a pour but d'éliminer les substances physisorbées à sa surface.

Les conditions suivantes ont été adoptées pour les différents corps étudiés :

- Billes de verre : Chauffage à 200°C pendant deux heures.
- Sphéron 6 graphité à 2700°C et graphites : Chauffage à 400°C pendant quatre heures.
- Iodure de cadmium : Température ambiante.

Pour ce dernier corps, la température ambiante est utilisée afin d'éviter sa réduction par l'hydrogène.

Après dégazage, l'adsorbant est placé dans un thermostat à la température désirée. Par fermeture du robinet (1) et ouverture simultanée de (2) et (3) (fig. n° 1), l'éluat est introduit dans le circuit de l'éluant. Son introduction est arrêtée quand la déviation du galvanomètre est restée constante pendant une dizaine de minutes.

Le calcul de la quantité adsorbée est effectué dans le cas d'un front raide (Isotherme de type I) - Schéma III - 1 -.

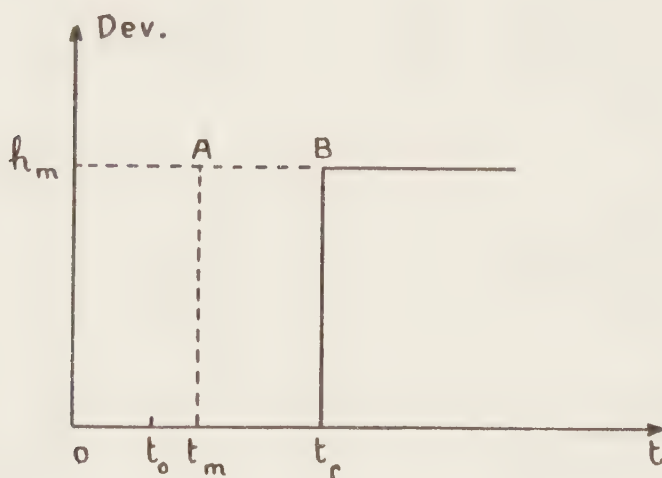


Schéma III - 1

Ce calcul nécessite la connaissance préalable du temps mort et de la relation entre la hauteur h_m de l'enregistrement et la pression partielle d'introduction.

Les temps de réponse de la cellule et du galvanomètre sont courts et le mélange atteint l'adsorbant rapidement ; seul le temps t_m , qui correspond au remplissage du volume mort de la colonne, intervient donc de façon mesurable. On l'obtient directement en introduisant brusquement de petites quantités d'hélium, l'adsorption de ce gaz étant alors nulle. Cette introduction est effectuée à l'aide d'une burette à mercure qui précède la colonne (fig. n° 1).

Dans nos conditions expérimentales, les éluats utilisés ont des pressions saturantes p_s assez faibles, de sorte que le pourcentage d'éluat n'excède pas dix ; de plus les courbes "conductibilité thermique vs pourcentage d'éluat" sont toutes monotones (26). On peut donc considérer que la réponse de la cellule est linéaire en fonction de la pression.

Le moyen le plus commode d'obtenir le facteur de proportionnalité qui lie h_m et p_m est de mesurer la hauteur H correspondant à p_s . Quand la colonne est à la température relative à p_s , la saturation est très longue à obtenir et la dérive de la ligne de base ne permet pas de déterminer H de façon précise. A plus haute température ce n'est plus le cas ; mais pour que la mesure de H et la réalisation d'un essai quantitatif soient effectuées dans des conditions voisines, la colonne n'est portée qu'à une température légèrement supérieure à celle de l'essai :

- Température de l'oxygène liquide pour les essais à température de l'azote liquide ;
- Température ambiante pour les essais à la température de la glace fondante.

Si t'_r est le temps de rétention réduit ($t'_r = t_r - t_m$), la quantité adsorbée en centimètres cubes par gramme, ramenée aux conditions normales de température et de pression ($\text{cm}^3 \text{ NTP}$) est égale à :

$$Q_m = \frac{273}{T_a} \times \frac{P_a}{760} \times \frac{p_m}{P_a} \times \frac{1}{m} \times v \times t'_r$$

T_a, P_a : température et pression ambiantes

m : masse de l'adsorbant contenu dans la colonne exprimée en grammes.

Soit en tenant compte de la linéarité de la réponse et en appelant s le temps correspondant au déroulement de un millimètre du papier enregistreur ($s = 20 \text{ s}$ en général) :

$$Q_m = \frac{273}{T_a} \times \frac{1}{760} \times \frac{P_s}{H} \times \frac{1}{m} \times v \times s \times A$$

A est l'aire, mesurée sur le papier enregistreur, du rectangle $t_m A B t_r$ (Schéma III-1)

Q est donné par la même formule à condition de prendre pour A l'aire corrigée correspondant à celle qui a été définie à partir de l'équation (I-9) dans le cas d'un front diffus et l'aire corrigée correspondant à celle qui a été définie à partir de l'équation (I-8) dans le cas d'une queue diffuse.

La partie diffuse d'un chromatogramme étant toujours assez plate, l'aire peut être mesurée, avec une bonne précision, en la divisant en une série de trapèzes. L'erreur relative sur l'aire est de 2 % ; donc, celle qui est faite sur les quantités adsorbées, calculées à partir des fronts d'adsorption, est de l'ordre de 6 %, par suite de la variation de v et de H . Pour la désorption, les quantités adsorbées étant calculées à partir des précédentes - voir ci-dessous - l'erreur est de 12 % environ.

Remarques :

1) Dans le cas de la désorption, comme les isothermes étudiées ont, en général, une tangente à l'origine pratiquement verticale, il reste toujours dans la colonne une quantité adsorbée appréciable, même après un temps d'élution assez long. La queue traîne donc aux faibles pressions et une détermination de l'aire serait peu précise. C'est la raison pour laquelle nous avons été amené à mesurer Q de la manière suivante :

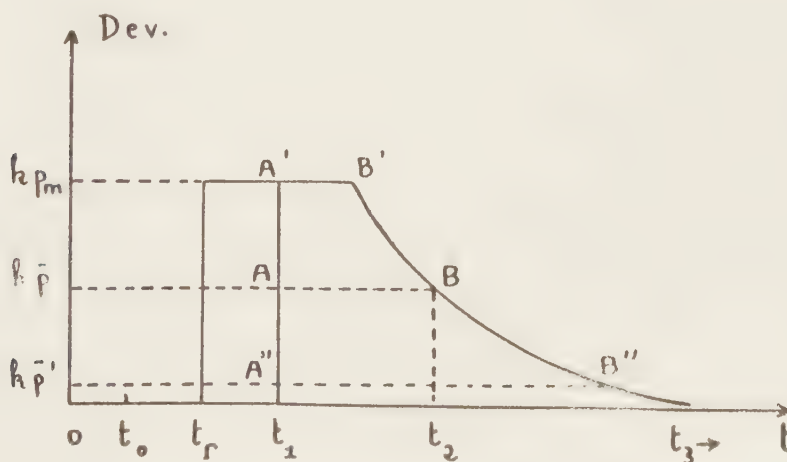


Schéma III - 2

L'aire $t_1 A' B' t_3$ (Schéma III-2) représente toute la quantité adsorbée quand le saturateur est court-circuité ; cette quantité peut être calculée de façon précise par le front d'adsorption. En lui retranchant celle qui correspond à l'aire $AA' B' B$, on obtient Q .

Il est possible d'opérer d'une autre manière : la déviation $k\bar{p}'$ (Schéma III-2) en fin de queue de désorption, pouvant encore être mesurée avec une bonne précision, la colonne est réchauffée en baissant brusquement le Dewar. Il en résulte un pic dont la surface, comparée à celle qui est obtenue en introduisant des quantités d'éluat connues avec la burette à mercure, permet de calculer Q' pour la pression $\bar{p}'$. Il suffit ensuite de mesurer l'aire $A'' ABB''$ pour obtenir Q . Les précisions des deux méthodes sont comparables.

2) Dans la méthode volumétrique l'erreur sur une quantité adsorbée est difficile à évaluer, car elle dépend du nombre d'opérations effectuées auparavant. Cependant l'expérience montre que, dans notre cas, elle n'excède pas 5 %.

3) Les isothermes sont tracées en portant en abscisse, non pas la pression p , mais la pression relative ou réduite p/p_0 , que nous désignerons désormais par r .

2) Résultats expérimentaux.

Nous exposerons, tout d'abord, les résultats expérimentaux relatifs à des isothermes de type II - krypton-billes de verre à la température de l'azote liquide - et de type III - eau-sphéron 6 graphité à la température de la glace fondante. Au cours de nos différents essais nous n'avons pas trouvé d'isotherme de type I. Le changement de concavité n'intervient cependant, dans le cas de l'isotherme de type II, que pour des valeurs de r voisines de un, de sorte qu'il nous a été possible d'étudier pour un grand nombre de valeurs de r_m , une isotherme qui entre 0 et r_m , a la forme d'une isotherme de type I.

Ensuite, pour une isotherme à "bosses" - méthane-sphéron 6 graphité - à la température de l'azote liquide, premier exemple d'isotherme de forme complexe, nous ferons une étude systématique de la forme des chromatogrammes en fonction de la pression d'introduction. Pour les autres isothermes, cette étude ne sera pas reprise en détail ; seuls les chromatogrammes particuliers seront expliqués.

De plus, dans chaque cas considéré, les quantités adsorbées par les méthodes statique et dynamique, seront comparées.

a) Isothermes de type II et III.

Isotherme de type II - Billes de verre - Krypton à 77,5°K -

La colonne est remplie de billes de verre, de diamètre 0,1 mm, lavées à l'acide nitrique et à l'eau distillée.

Bien que la quantité d'adsorbant nécessaire pour avoir une surface appréciable soit importante (48,86 g), la perte de charge est néanmoins négligeable (4 mm de mercure) pour un débit de l'ordre de 20 cm³/mn. Les parois de la colonne ont une surface faible (0,02 m²) par rapport à la surface totale (2,20 m²).

Deux des chromatogrammes obtenus sont schématisés ci-dessous. Le premier correspond à une valeur de r_m inférieure à r_f (d'après l'isotherme statique, r_f est égal à 0,85) - Schéma III - 3 -

Le second correspond à une valeur de r_m supérieure à r_f (Schéma III - 4).

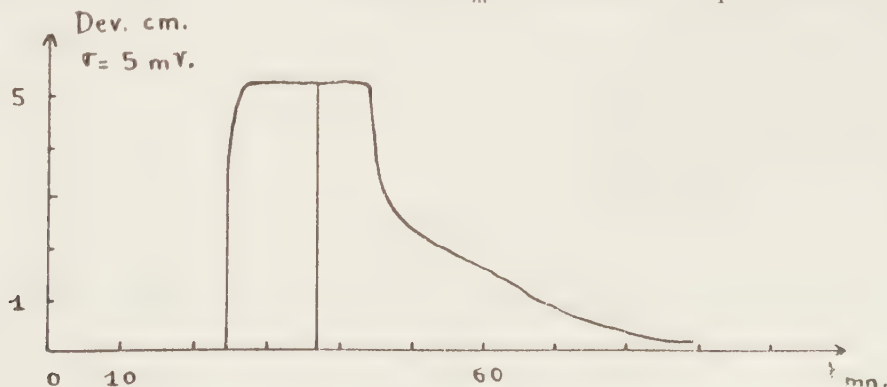


Schéma III-3 - $r_m = 0,43$

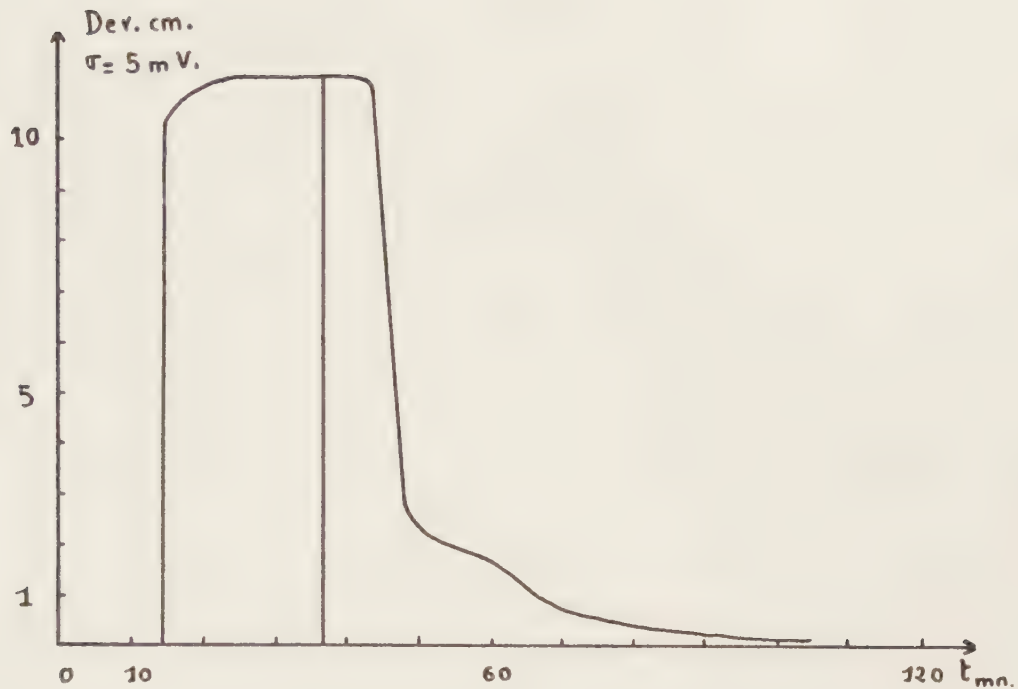


Schéma III-4 - $r_m = 0,90$

Pour $r_m = 0,43$ (Schéma III-3), la partie supérieure du front est diffuse ; il y a donc un écart à l'idéalité qui, pour différentes valeurs de r_m , se traduit par les formes de fronts suivantes :

- $r_m = 0,03$ ($t_r = 2 \text{ h } 43 \text{ mn}$) : Courbe en S qui se développe en 5 mn 30 s.
- $r_m = 0,25$ ($t_r = 32 \text{ mn } 20 \text{ s}$) : Droite non verticale (jusqu'à $r = 0,18$) puis partie diffuse. La partie droite se développe en 1 mn, le reste en 3 mn 10 s.
- $r_m = 0,43$ ($t_r = 24 \text{ mn } 45 \text{ s}$) : Droite pratiquement verticale (jusqu'à $r = 0,35$) puis partie diffuse qui se développe en 3 mn.
- $r_m = 0,90$ ($t_r = 15 \text{ mn } 20 \text{ s}$) : Droite pratiquement verticale jusqu'à une valeur voisine de r_c (0,84 au lieu de 0,85 en statique) puis partie diffuse.

Donc plus la pression d'introduction est élevée, plus le front, théoriquement raide, tend vers cette forme.

Le tracé de la queue de désorption montre aussi l'existence de cet écart à l'idéalité. En effet la partie rectiligne de la queue n'est pas verticale mais oblique. Elle se développe en un temps qui est toujours de l'ordre de trois à quatre minutes. Quand $r_m = 0,43$, cette partie droite de 0,43 à 0,24, correspond au fait que l'isotherme statique est linéaire de 0,43 à 0,24. Quand $r_m = 0,90$, elle se termine pour $r_e = 0,23$ - en statique $r_e = 0,22$ -. Remarquons, à ce propos, que l'abscisse du point de contact de la tangente menée de (r_m, q_m) , qui est déterminée graphiquement, est obtenue avec une précision qu'il est difficile d'apprécier.

Le calcul des quantités adsorbées est fait, si r_m est plus petit que r_f , en ne tenant pas compte de la partie diffuse du front qui est due à un écart à l'idéalité. Dans ces conditions, elles concordent avec celles de l'isotherme statique, l'écart étant toujours inférieur à 8 % (fig. 4).

Si r_m est plus grand que r_f , les quantités obtenues en dynamique sont toutes inférieures aux quantités déterminées en statique - écart ne dépassant pas 9 % -. Il semble donc que, dans ce cas, l'équilibre d'adsorption ne soit pas complètement atteint.

Pour la désorption, les quantités déduites de la partie diffuse de la queue concordent d'autant mieux avec l'isotherme statique que r_m est plus petit. Pour les valeurs de r_m voisines de l'unité, elles sont nettement supérieures aux quantités statiques - écart de l'ordre de 20 % -. L'isotherme de désorption en statique n'a pas été tracée car, pour les pressions qui peuvent être mesurées en dynamique, l'hystérèse n'intervient plus.

Isotherme de type III - Sphéron 6 graphité - Eau à 273°K -

La colonne contient 1,08 g de sphéron 6 graphité. La présence de composés oxygénés à la surface de l'adsorbant modifiant de façon sensible l'allure de l'isotherme, il était important de le dégazer avant toute étude.

Rappelons que ce dégazage est fait, dans un courant d'hydrogène, par chauffage à 400°C pendant quatre heures.

Les premiers essais ont été réalisés avec un débit de l'ordre de $24 \text{ cm}^3/\text{mn}$ (perte de charge : 2 cm de mercure).

Pour $r_m = 0,91$ le chromatogramme est schématisé ci-dessous (Schéma III-5).

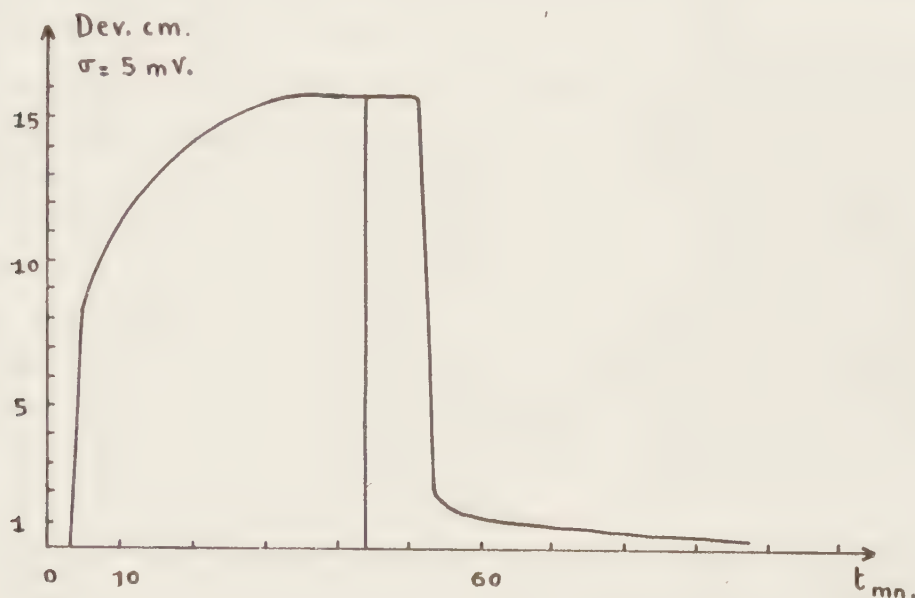


Schéma III-5 - $r_m = 0,91$

Le début, qui correspond à la partie linéaire de l'isotherme, n'est pas une droite verticale mais oblique ; r croît de 0 à 0,44 en 1mn 5s. Il y a donc un écart à l'idéalité qui peut être dû soit à la diffusion longitudinale, soit à un retard dans la mise en équilibre, soit aux deux intervenant ensemble. Dans le cas de cette isotherme particulièrement simple, puisqu'elle débute par une partie linéaire, nous avons essayé de déceler quelle était la cause prépondérante de cet écart à l'idéalité. Nous avons donc refait nos essais en utilisant un débit différent de l'ordre de $12 \text{ cm}^3/\text{mn}$ (perte de charge : 1 cm de mercure). r croît alors de 0 à 0,42 en 2mn 8s.

En supposant que l'équilibre ne soit pas instantané, si on augmente le

débit, la largeur du front dans la colonne s'accroît car les molécules non adsorbées sont entraînées plus rapidement. Cet élargissement est, toutes choses égales par ailleurs, proportionnel à l'augmentation du débit. Mais le front se développe à la sortie de la colonne en un temps qui est d'autant plus petit que le débit est plus grand ; cette variation lui est aussi proportionnelle. Dans ces conditions, la largeur du front à la sortie devrait être constante, ce qui n'est pas le cas.

En supposant que la diffusion longitudinale soit prépondérante, si on diminue le débit, elle intervient pendant une période plus longue et le front s'étend dans la colonne. Ce phénomène se superposant à celui qui a lieu à la sortie, le développement du front doit durer plus longtemps. Il semble donc, d'après les résultats expérimentaux, que la diffusion longitudinale soit prépondérante. Mais, pour la partie diffuse du front qui est assez plate, elle ne se manifeste pratiquement plus ; c'est la raison pour laquelle les quantités adsorbées, calculées à partir de cette partie diffuse, ne diffèrent pas des résultats obtenus par la méthode statique. L'écart est toujours inférieur à 10 % (fig. 5).

Le front diffus commence, pour le débit de $12 \text{ cm}^3/\text{mn}$, quand r est égal à 0,42 et pour le débit de $24 \text{ cm}^3/\text{mn}$ quand r est égal à 0,44. Donc, pour le débit le plus faible, en accord avec les remarques précédentes, il débute plus rapidement. Ces valeurs sont d'ailleurs, toutes deux, inférieures à la valeur correspondant à la fin de la partie rectiligne de l'isotherme statique (environ 0,55). Remarquons que cet écart à l'idéalité se retrouve dans la queue de désorption qui n'est pas verticale mais oblique et qui, aux faibles pressions, traîne assez longtemps.

b) Isothermes à "bosses" - Sphéron 6 graphité - Méthane à $77,5^\circ\text{K}$ -

La colonne contient 0,525 g de sphéron 6 graphité. A la température de l'azote liquide, plusieurs dizaines de centimètres cubes de méthane, dont la pression de vapeur saturante est de l'ordre de 10 mm de mercure, sont adsorbés par gramme. Les temps de rétention très longs qui en résultent

nous ont amené à utiliser des débits voisins de $60 \text{ cm}^3/\text{mn}$ (perte de charge : 2,5 cm de mercure).

L'isotherme d'adsorption est ainsi schématisée (Schéma III-6) :

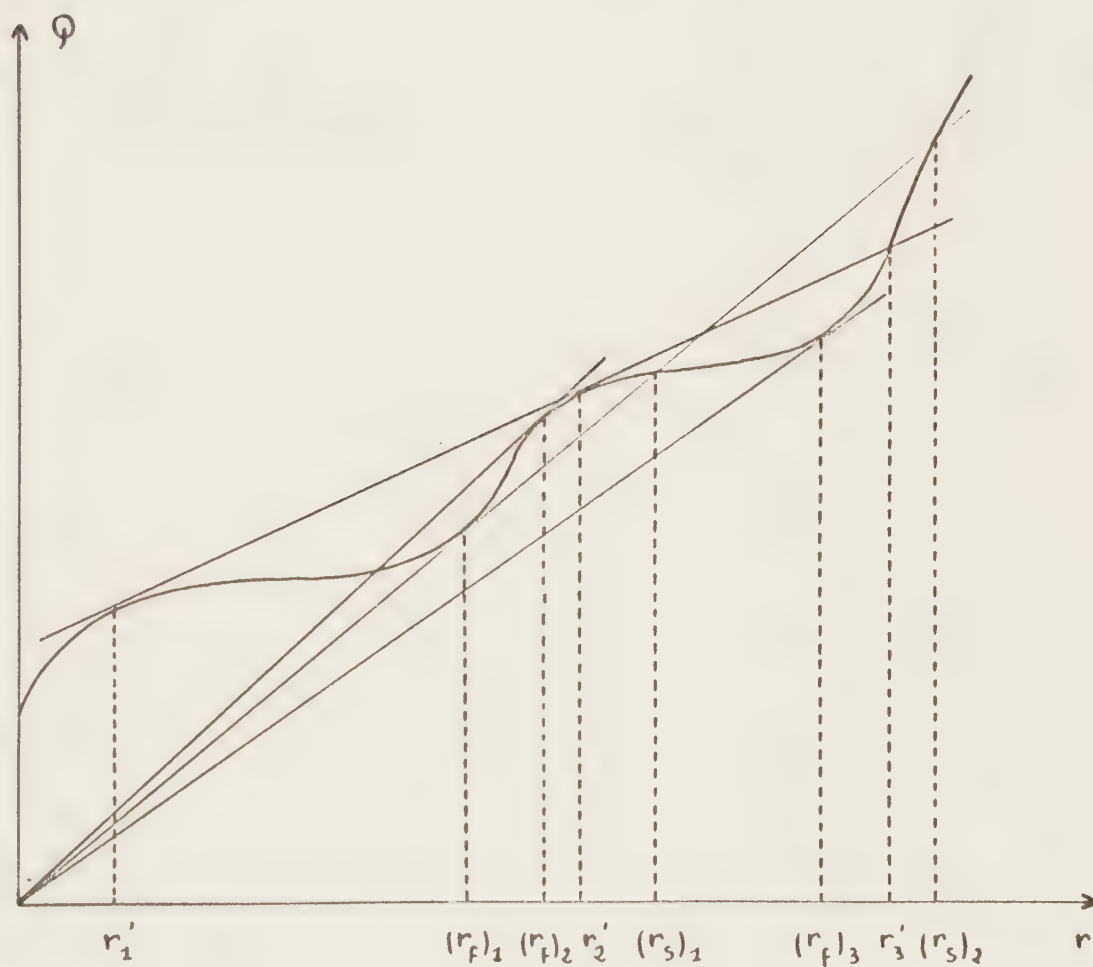


Schéma III - 6

La forme des chromatogrammes varie suivant la valeur de r_m par rapport aux différentes valeurs caractéristiques de l'isotherme. Nous ferons ci-dessous une discussion systématique, envisageant les divers cas que nous illustrerons, dans la mesure du possible, par des exemples.

- $r_m < (r_f)_1$ - Comme on l'a vu précédemment, le front doit être raide et la queue raide, puis diffuse quand r est plus petit que r_e . Même pour des valeurs de r_m assez petites, les chromatogrammes obtenus ont cette forme. Ainsi pour $r_m = 0,12$, le front se développe en moins de 20 s et la queue, tout d'abord raide - l'isotherme étant linéaire entre 0,12 et 0,04 - devient diffuse pour $r = 0,03$ (Schéma III-7).

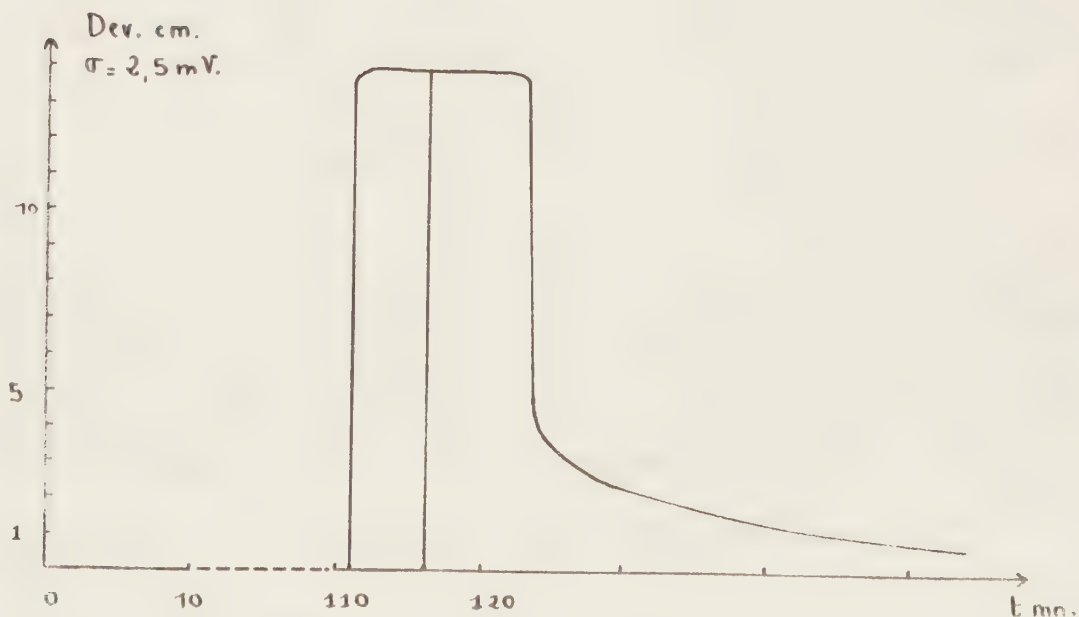


Schéma III - 7 - $r_m = 0,12$

$$- (r_f)_1 < r_m < (r_s)_1 -$$

Le front d'adsorption est différent suivant la valeur de r_m par rapport à $(r_f)_2$:

- Si $(r_f)_2 < r_m < (r_s)_1$, la droite qui joint l'origine à (r_m, q_m) recoupe l'isotherme en deux autres points. On peut alors mener deux tangentes : l'une issue de l'origine - abscisse du point de contact $(r_f)_1$ - l'autre issue de (r_m, q_m) - abscisse du point de contact $(r_t)_1$ -.

Le front est formé de deux parties raides séparées par une partie diffuse dont les limites sont $(r_f)_1$ et $(r_t)_1$. Un raisonnement, analogue à celui qui a été fait pour l'isotherme de type II et qui conduit à une équation semblable à l'équation (I-11), montre en effet que la fin de la partie diffuse est donnée par $(r_t)_1$.

- Si $(r_f)_1 < r_m < (r_f)_2$, la droite qui joint l'origine à (r_m, q_m) ne recoupe l'isotherme qu'en un autre point. Il n'existe alors qu'une tangente, issue de l'origine. Le front est donc raide jusqu'à $(r_f)_1$, puis diffus.

Quant à la queue de désorption, sa forme dépend de la valeur de r_m par rapport à r'_2 :

- Si $r_m > r'_2$, la queue est constituée de deux parties diffuses séparées par une partie raide dont les limites sont ainsi obtenues : r'_1 en menant du point (r'_2, q'_2) la tangente à l'isotherme ; r'_2 en menant du point (r'_1, q'_1) la tangente à l'isotherme. r'_1 et r'_2 correspondent donc aux points de contact de l'une des droites bitangentes.

- Si $r_m < r'_2$, la queue est raide, puis diffuse à partir de r_e .

$(r_f)_2$ est égal, en statique, à 0,43 et r'_2 à 0,50. Deux chromatogrammes, pour deux valeurs de r_m extérieures à cet intervalle, suffisent pour juger de la validité de ce qui précède.

Quand $r_m = 0,34$ (Schéma III-8), le front devient diffus pour

$(r_f)_1 = 0,32$ (en statique $(r_f)_1 = 0,34$) et la queue pour $r_e = 0,03$ (en statique $r_e = 0,03$). Ce chromatogramme confirme donc une partie des résultats.

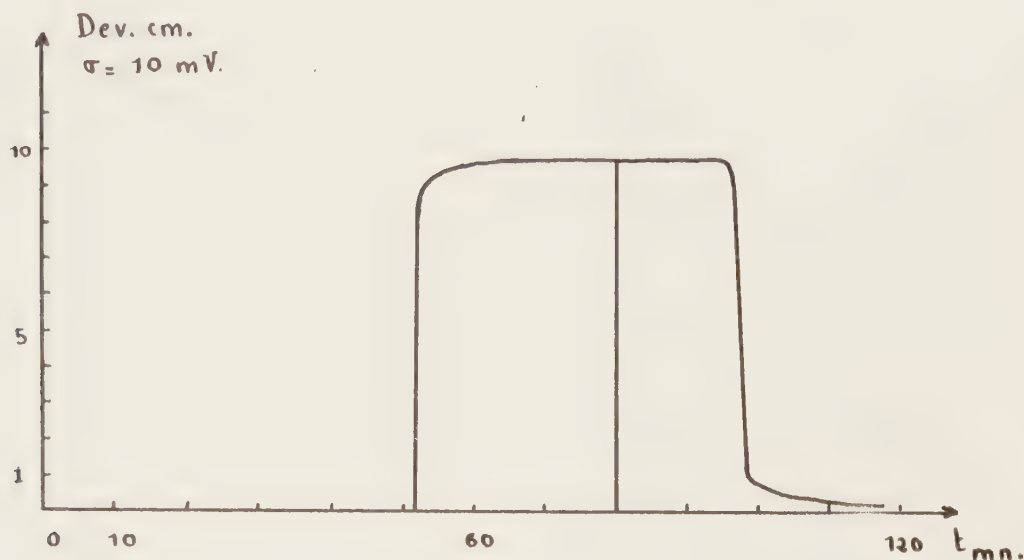


Schéma III - 8 - $r_m = 0,34$

Une dizaine de minutes après le début de la partie diffuse de la queue, r ne décroît plus. Soit $(r_e)''$ cette valeur qui est peu différente de 0,003. La tangente au point $((r_e)'', (Q_e)'')$ est pratiquement verticale ; la vitesse d'avancement du point correspondant est donc pratiquement nulle. La pression partielle d'éluat est alors la même dans toute la colonne. Dans ces conditions, si on réintroduit le méthane sans descendre le Dewar, la partie de l'isotherme qui intervient a pour origine le point $((r_e)'', (Q_e)'')$. Le front devient diffus pour la valeur de r égale à l'abscisse du point de contact de la tangente issue de $((r_e)'', (Q_e)'')$ - en statique 0,22 - ; d'où la possibilité de déterminer d'autres points de l'isotherme dynamique assez rapidement car le temps de rétention est beaucoup plus court (Schéma III-9). En effet la quantité qui reste adsorbée est importante $((Q_e)'' = 18,5 \text{ cm}^3 \text{ NTP par gramme})$. On la calcule en comparant les quantités totales introduites lors des deux essais.

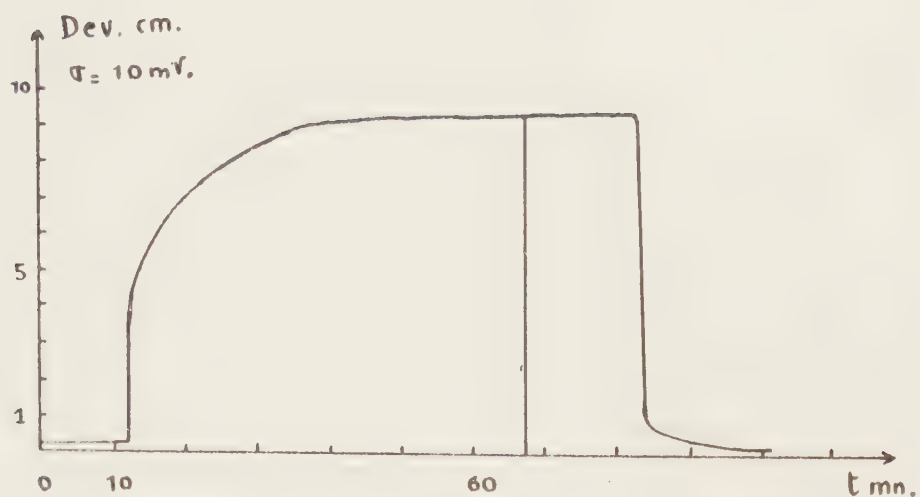


Schéma III - 9 - $r_m = 0,34$

Quand $r_m = 0,55$ (Schéma III-10), la forme du chromatogramme confirme l'exactitude des autres résultats de la discussion précédente.

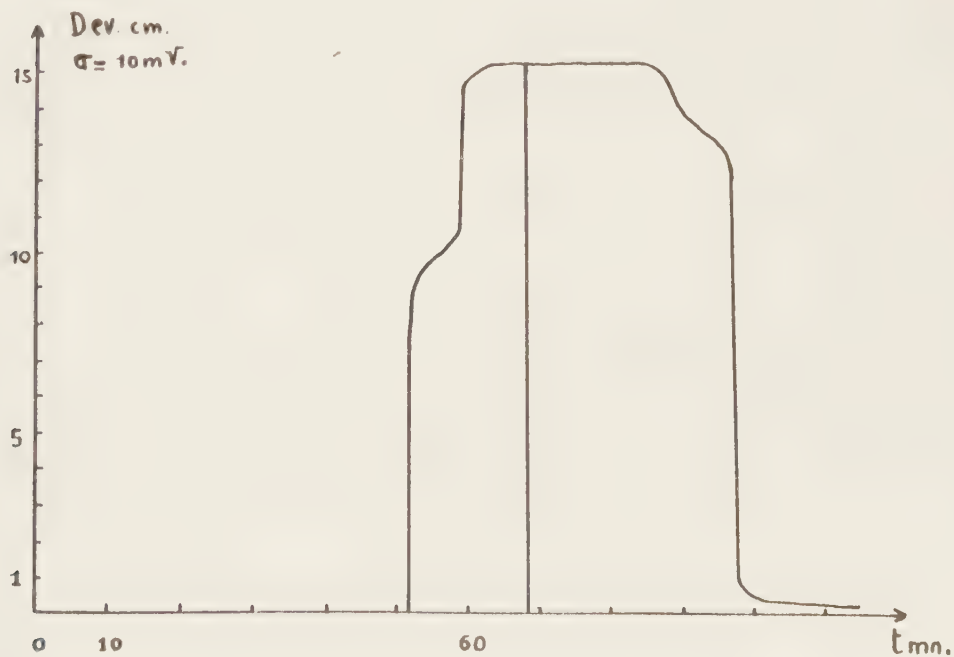


Schéma III - 10 - $r_m = 0,55$

Les valeurs caractéristiques sont :

- En statique : $(r_f)_1 = 0,34$ $(r_t)_1 = 0,345$ $r'_2 = 0,50$ $r'_1 = 0,01$
- En dynamique : $(r_f)_1 = 0,32$ $(r_t)_1 = 0,37$ $r'_2 = 0,45$ $r'_1 = 0,02$

Ces valeurs diffèrent peu ; il y a néanmoins un écart à l'idéalité car le deuxième front raide se développe en 40 s. Pour l'essai correspondant à 0,41 - bien que ce nombre soit inférieur à $(r_f)_2$, il existe un deuxième front raide - il a la forme d'un S qui se développe en 3 mn et pour celui dont le chromatogramme est donné ci-dessous (Schéma III-11) et qui correspond pour ce front à $r_m = 0,64$, il est raide. On a donc pour ce front un phénomène analogue à celui que nous avons mis en évidence lors de l'adsorption du krypton sur les billes de verre : plus la pression d'introduction est élevée, plus il est raide.

- $(r_s)_1 < r_m < (r_f)_3$ - La droite qui joint l'origine à (r_m, q_m) ne recoupe pas l'isotherme qui est, tout entière, située au-dessus de cette droite ; le front est donc raide car elle se comporte comme une isotherme de type I. Un exemple d'un tel chromatogramme sera donné dans le cas de l'adsorption du méthane sur un graphite naturel.

- $(r_f)_3 < r_m < (r_s)_2$ - Le front est raide jusqu'à $(r_f)_3$, puis diffus.

- $r_m > (r_s)_2$ - La droite joignant l'origine à (r_m, q_m) coupe l'isotherme en quatre autres points. Il y a deux fronts raides, l'un de 0 à $(r_f)_1$, l'autre dont les limites sont données par les abscisses des points de contact d'une droite bitangente (le raisonnement est identique à celui qui a été fait plus haut pour la queue de désorption).

Quand $r_m > (r_s)_1$, deux cas sont à distinguer pour la queue de désorption :

- Si $r_m < r'_3$, elle est formée de deux parties diffuses séparées par une partie raide dont les limites sont r'_1 et r'_2 .

- Si $r_m > r'_3$, elle ne devient diffuse que pour la valeur correspondant à l'abscisse - voisine de r_e - du point de contact de la tangente menée de (r_m, q_m) .

Les valeurs de $(r_f)_3$, $(r_s)_2$, r'_3 sont peu différentes si bien qu'expérimentalement ces diverses formes de fronts ne peuvent pas être mises en évidence. Cependant un essai pour $r_m = 0,76$ - supérieur à $(r_s)_2$ - donne un chromatogramme qui est en accord avec les résultats précédents (Schéma III-11). Le front présente un point d'inflexion aux environs de 0,34. En effet la tangente en $(r_f)_1$ et la tangente commune ont pratiquement la même pente ; les vitesses des deux fronts raides sont donc voisines et le front diffus peu marqué. La queue devient diffuse pour $r = 0,01$ (en statique $r = 0,02$).

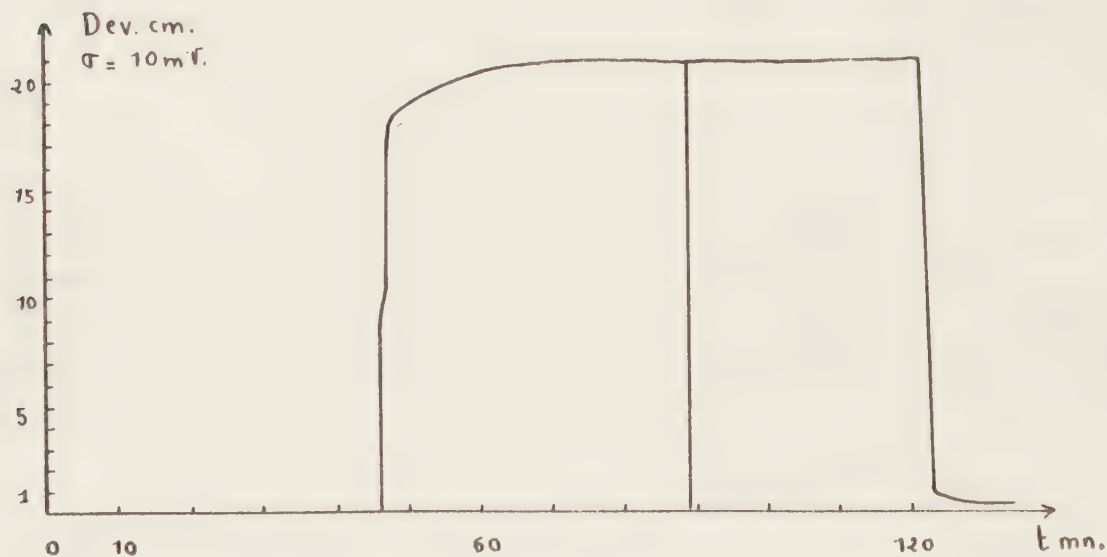


Schéma III - 11 - $r_m = 0,76$

La tangente commune, qui est ainsi mal déterminée, peut l'être de façon plus précise en réintroduisant le méthane dans la colonne sans descendre le Dewar. Le front est diffus de $r = 0,16$ au premier point de

contact - $r = 0,36$ -, puis raide jusqu'au second - $r = 0,64$ - (Schéma III-12). Ces valeurs sont voisines de celles que nous donne l'isotherme statique : $r = 0,34$ et $r = 0,70$.

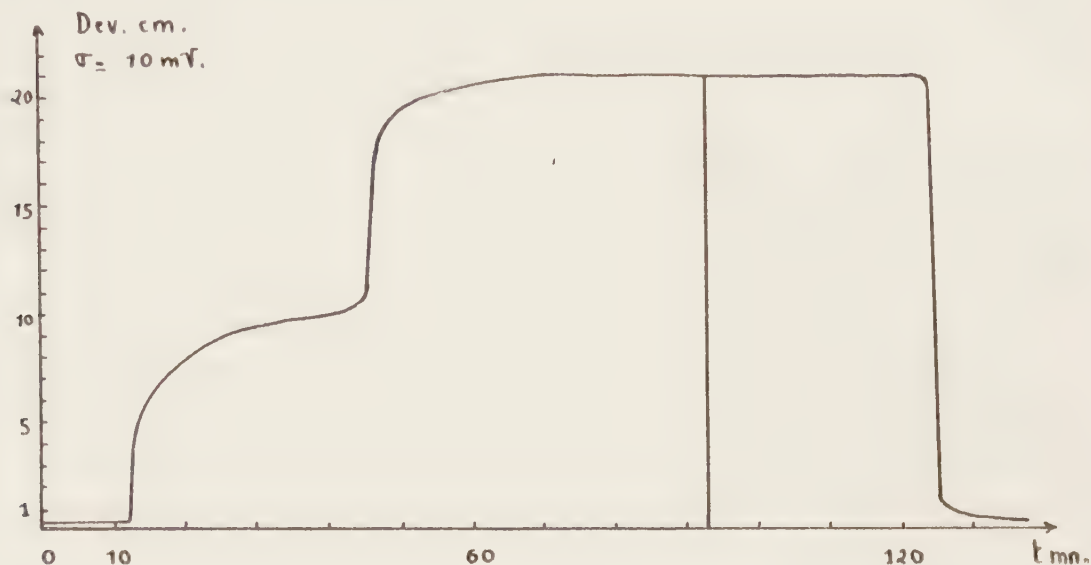


Schéma III - 12 - $r_m = 76$

Les quantités adsorbées concordent de façon remarquable avec l'isotherme statique quand elles sont déduites des fronts d'adsorption ou de réadsorption. L'écart est inférieur à 4 %. Il est de l'ordre de 9 % pour les points calculés à partir des queues (fig. 6). L'hystérèse n'intervient pas dans ce cas, ni dans les suivants.

Nous avons aussi étudié l'isotherme d'adsorption du méthane sur le sphéron 6 graphité à la température de l'oxygène liquide. Les chromatogrammes sont semblables à ceux qui précèdent, mis à part un cas que nous donnerons plus loin.

L'écart entre les quantités adsorbées en statique et en dynamique ne dépasse pas 8 % (fig. 7).

c) Isothermes à marches verticales.

A la température de l'azote liquide, l'isotherme d'adsorption du krypton sur un graphite de dissociation de SiC présente des marches exceptionnellement marquées (17). Aussi nous a-t-il semblé intéressant de reprendre cette étude en dynamique.

Nous avons ensuite étudié une autre isotherme à marches - graphite naturel - méthane à la température de l'azote liquide -, ce qui nous a permis de mettre en évidence des formes de fronts que nous n'avions pas, jusqu'alors, obtenues. La pression relative de la première marche est égale à $3,5 \cdot 10^{-4}$ pour le couple krypton-graphite de dissociation de SiC et à $1,6 \cdot 10^{-4}$ pour le couple méthane-graphite naturel. La sensibilité de notre méthode ne nous permet pas de les étudier. Mais dans le cas de l'adsorption du krypton sur l'iodure de cadmium à la température de l'azote liquide, elle est égale à 0,0135 et nous est donc accessible.

α) Krypton-Graphite de dissociation de carbure de silicium.

La colonne contient 3,43 g d'adsorbant et les débits sont de l'ordre de $20 \text{ cm}^3/\text{mn}$ (perte de charge : 1,4 cm de mercure).

Contrairement à l'exemple précédent, la droite issue de l'origine et tangente au point $((r_f)_1, (q_f)_1)$ ne recoupe pas l'isotherme. Il existe donc toujours une partie diffuse dont l'une des limites est $(r_f)_1$. L'autre est soit $(r_t)_1$, si r_m est plus petit que $(r_f)_3$, soit l'abscisse d'un des points de contact de la droite bitangente, si r_m lui est supérieur. Dans ce dernier cas, la droite issue de l'origine recoupe en effet l'isotherme en quatre points.

Etudions la forme de cette partie diffuse pour des pressions d'introduction voisines de la pression de marche. Les pentes des tangentes issues de l'origine et de (r_m, q_m) sont très différentes ; le front diffus dure donc longtemps. Les valeurs de $(r_f)_1$ et de $(r_t)_1$ étant de plus voisines, il est pratiquement horizontal. Ce phénomène est d'autant plus marqué, pour une

isotherme quelconque, que la partie correspondant à la marche tend vers la verticale ou que la marche est plus importante. Il peut donc nous permettre de déceler l'existence d'une marche. Mais remarquons bien que la méthode dynamique n'offre pas la possibilité, comme la méthode statique, de conclure avec netteté sur ce problème.

Ainsi, dans le cas présent, on peut prévoir, sans l'affirmer avec certitude, qu'il existe une marche verticale en deuxième couche car, pour $r_m = 0,51$ par exemple, la partie diffuse dure 1h 40mn et reste parallèle à la ligne de base pendant 1h 25mn (Schéma III-13).

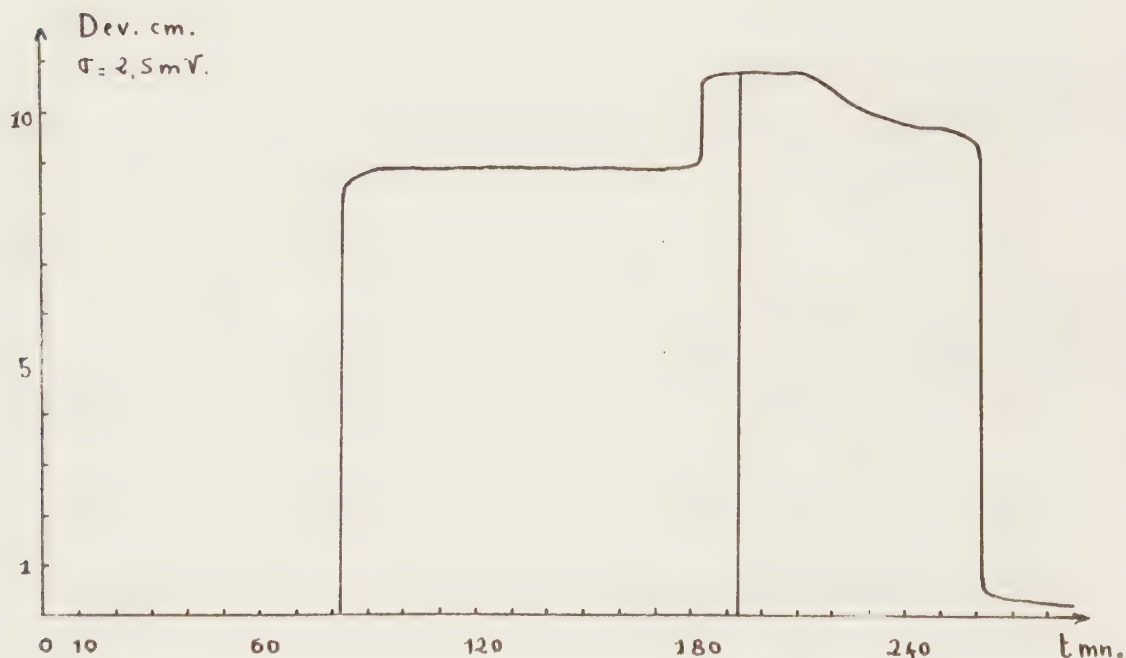


Schéma III - 13 - $r_m = 0,51$

Lors de cet essai, réalisé avec une colonne en U de 6 mm de diamètre intérieur, le développement de chacun des deux fronts raides dure environ 20s. Une colonne droite, du type préconisé par CLAEISSON (27) et qui permet de

rendre plus raides les fronts élargis par diffusion longitudinale, a aussi été utilisée dans des conditions voisines (même débit et $r_m = 0,54$). Elle est formée d'un tube de 6 mm de diamètre intérieur contenant 1,56 g de graphite, suivi d'un tube de 2 mm de diamètre intérieur contenant 0,31 g. Chacun des deux fronts raides se développe alors en 10 s. L'écart est donc peu important ; aussi n'avons nous pas jugé utile d'utiliser systématiquement la colonne droite.

Quand r_m est plus grand que $(r_f)_3$, par suite de l'existence d'une marche en troisième couche, plusieurs formes de fronts sont possibles :

- Si r_m est inférieur à la pression relative de la marche, le front se termine par une partie diffuse.
- Si r_m lui est supérieur, la partie diffuse est suivie d'un troisième front raide qui débute pour la valeur de r correspondant à l'abscisse du point de contact de la tangente menée de (r_m, q_m) .

Nous donnerons un exemple pour chacun des cas.

Si $r_m = 0,77$ (Schéma III-14), le front, qui est bien diffus dans sa partie terminale, est analogue au début du chromatogramme suivant ; il sera donc étudié lors de cet essai.

La queue de désorption est tout d'abord diffuse, car au voisinage de $r = 0,74$ l'isotherme tourne sa concavité vers l'axe des r . Remarquons, à ce propos, la sensibilité de la méthode dynamique qui permet de déceler des accidents de la courbe aussi peu marqués que celui-là. Elle est constituée ensuite de deux parties raides séparées par une partie diffuse, ce qui résulte de l'existence de deux droites bitangentes.

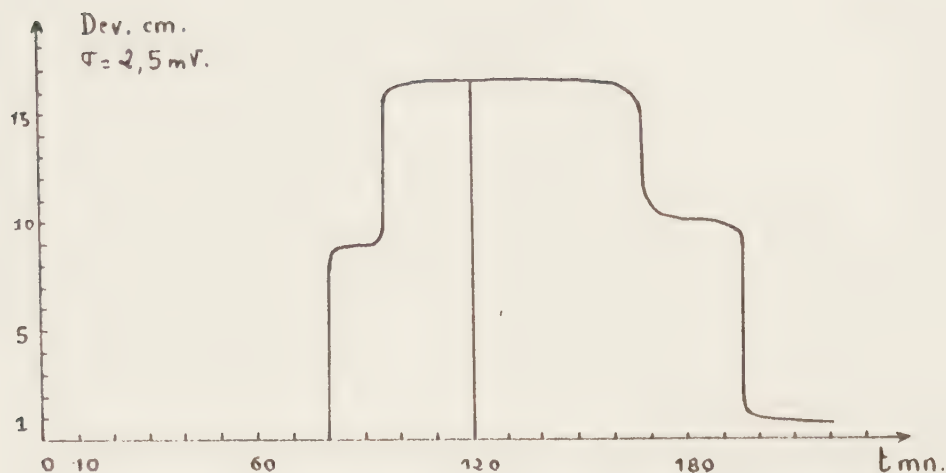


Schéma III - 14 - $r_m = 0,77$

Comparons les abscisses des points de contact des tangentes menées à l'isotherme statique et les résultats obtenus en dynamique :

1ère droite bitangente :	en statique	$r = 0,75$	et	$r = 0,45$
	en dynamique	$r = 0,70$	et	$r = 0,50$
2ème droite bitangente :	en statique	$r = 0,44$	et	$r = 0,04$
	en dynamique	$r = 0,44$	et	$r = 0,04$

L'écart est toujours inférieur à 10 %.

Si $r_m = 0,91$ (Schéma III-15), la fin de la partie raide de la queue correspond au point de contact de la tangente issue de (r_m, q_m) : 0,03 - en statique $r = 0,02$ -.

Le front comprend, conformément à la théorie, trois parties raides. Si le développement des deux premières est rapide, celui de la troisième dure 4 mn. L'étude de sa forme en fonction de la pression partielle d'éluat n'est pas possible, car pour les valeurs de r_m plus élevées le front devient, de nouveau, diffus.

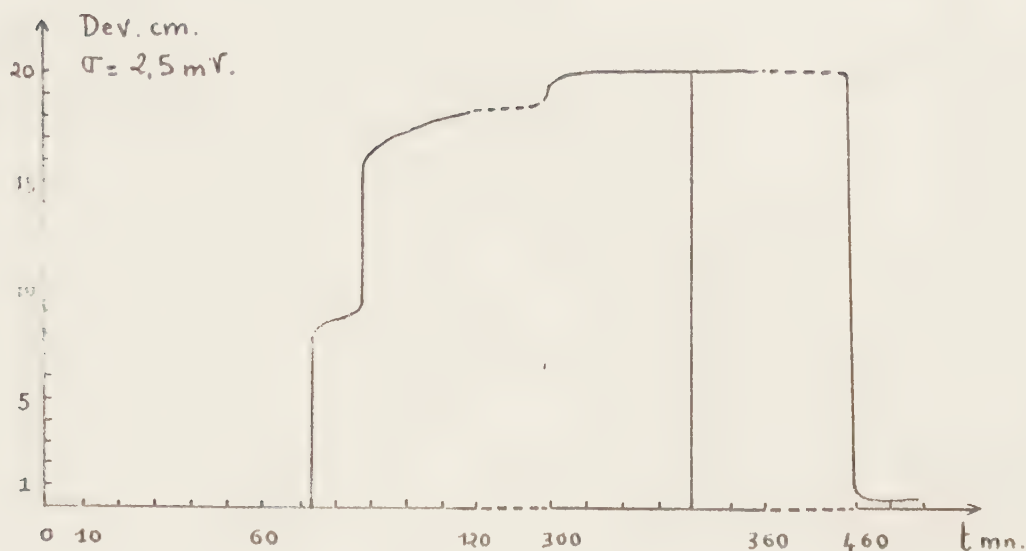


Schéma III - 15 - $r_m = 0,91$

Comparons les abscisses des points de contact des tangentes menées à l'isotherme statique et les résultats obtenus en dynamique :

Tangente issue de l'origine : en statique $r = 0,39$
 en dynamique $r = 0,39$

Droite bitangente : en statique $r = 0,40$ et $r = 0,73$
 en dynamique $r = 0,41$ et $r = 0,74$

Tangente issue de (r_m, q_m) : en statique $r = 0,82$
 en dynamique $r = 0,87$

L'écart est inférieur à 6 %. Mais il est suffisant pour que les quantités adsorbées, au voisinage de la troisième marche, diffèrent très nettement de l'isotherme statique qui croît alors rapidement. Mis à part ce cas, l'accord est tout-à-fait satisfaisant (fig. 8).

Dans tous les exemples donnés jusqu'ici, la forme des chromatogrammes était bien celle prévisible à partir de l'isotherme. Cependant, pour $r_m = 0,27$ (Schéma III-16), la queue présente deux anomalies. Si, pour les faibles pressions, le changement de pente peut être attribué à l'existence d'une marche en première couche, par contre, celui qu'on observe

entre $r = 0,11$ et $r = 0,17$ ne peut absolument pas être prévu, l'isotherme n'ayant alors aucun accident.

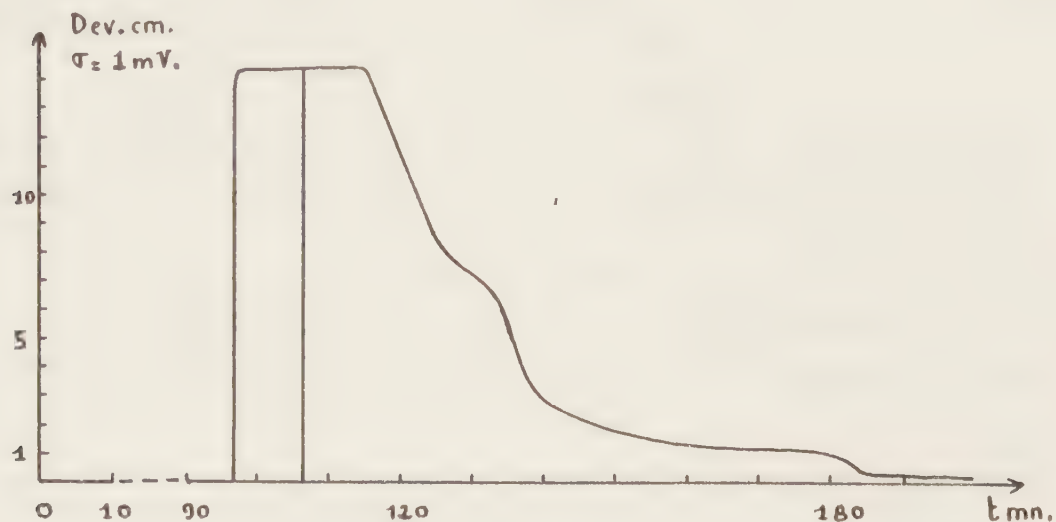


Schéma III - 16 - $r_m = 0,27$

Un phénomène analogue avait déjà été observé pour le couple méthane-sphéron 6 graphité à 2700°C à la température de l'oxygène liquide (Schéma III-17).

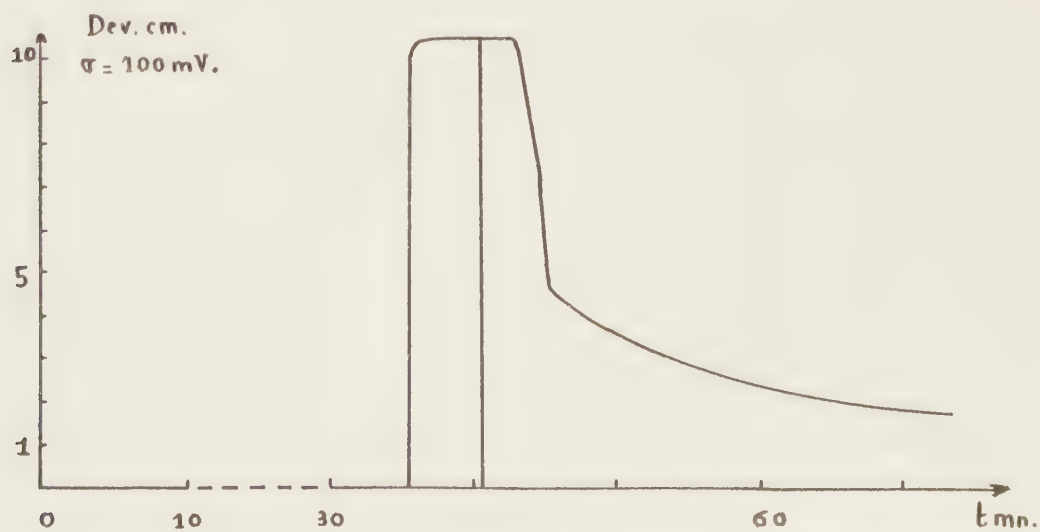


Schéma III - 17 - $r_m = 0,04$

(β) Méthane-Graphite naturel.

La colonne contient 5,18 g d'adsorbant. Les débits sont de l'ordre de 20 cm³/mn (perte de charge : 3 cm de mercure).

La tangente au point $((r_f)_1, (q_f)_1)$ recoupe l'isotherme. Donc, pour les valeurs de r_m comprises entre $(r_s)_1$ et $(r_f)_3$, le front doit être raide. Avant de le mettre en évidence, nous ferons deux remarques :

- Si $r_m < (r_f)_1$, le front se termine, quel que soit r_m , par une partie diffuse qui est due à un écart à l'idéalité. On n'observe pas de changement de pente de la partie raide quand la pression partielle d'éluat varie.

- Si $(r_f)_2 < r_m < (r_s)_1$, la hauteur de marche, moins importante que dans le cas précédent, donne un front diffus qui, tout en étant nettement marqué, ne reste jamais parallèle à la ligne de base. Ainsi, pour $r_m = 0,40$ (Schéma III-18), r croît continuellement de 0,33 à 0,36 - en statique $(r_f)_1 = 0,35$ et $(r_t)_1 = 0,355$ -.

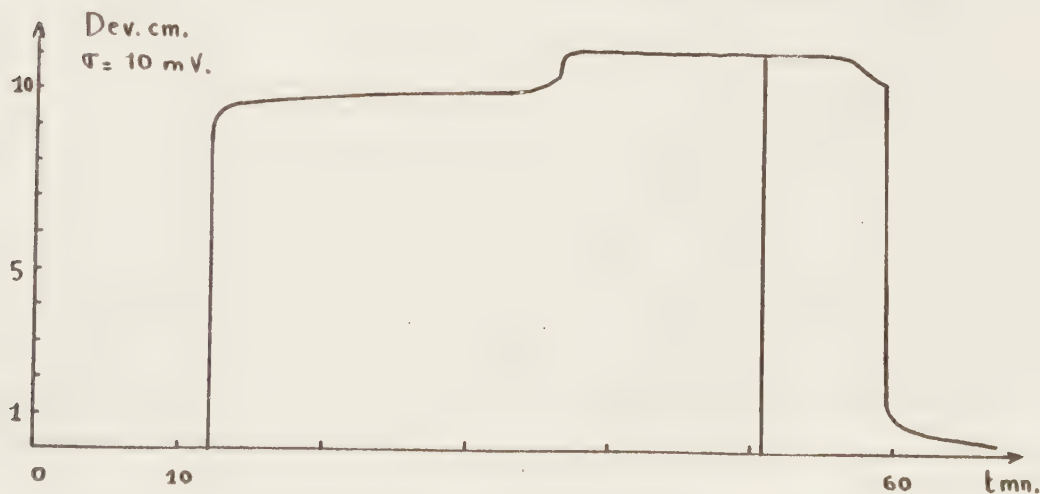


Schéma III - 18 - $r_m = 0,40$

Pour $r_m = 0,57$ (Schéma III-19), donc compris entre $(r_s)_1$ et $(r_f)_3$, le front est effectivement raide. Les abscisses des points de contact de la tangente menée de (r_m, q_m) et de la droite bitangente donnent les limites des parties raides de la queue. Elles sont égales en statique à 0,42, 0,37 et 0,05. L'accord avec le chromatogramme est tout-à-fait acceptable - 0,40, 0,36 et 0,03 -.

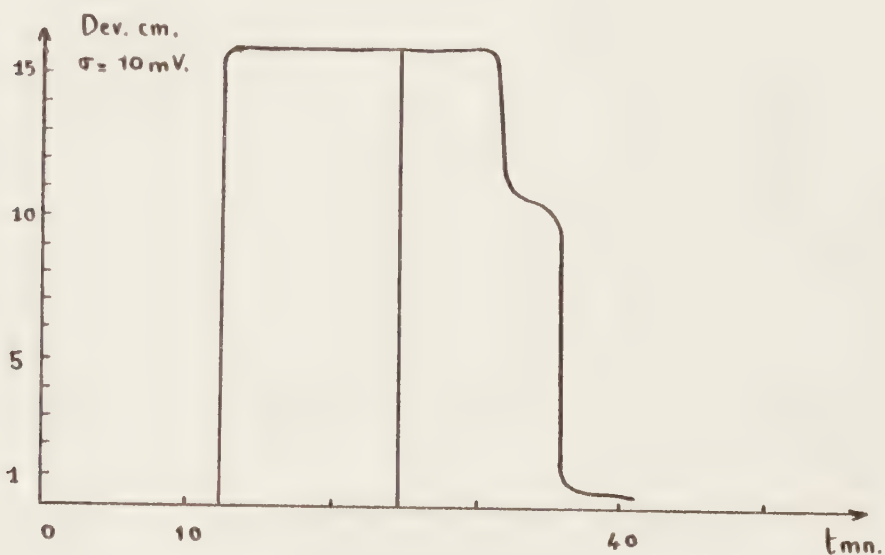


Schéma III - 19 - $r_m = 0,57$

Si r_m a une valeur voisine de l'unité, la présence d'une "bosse" en troisième couche permet de prévoir l'existence d'un autre front raide. Bien qu'il ne soit pas possible de comparer totalement le chromatogramme à l'isotherme, notre MAC-LEOD ne mesurant pas des pressions supérieures à 8 mm de mercure, nous donnerons un exemple de ce cas.

Pour $r_m = 0,86$ (Schéma III-20), le front est raide jusqu'à 0,67 - en statique ($r_f)_3 = 0,70$ -. Des limites de l'autre front raide, seule la première peut être évaluée. Elle est peu différente de 0,73 - 0,72 en dynamique -.

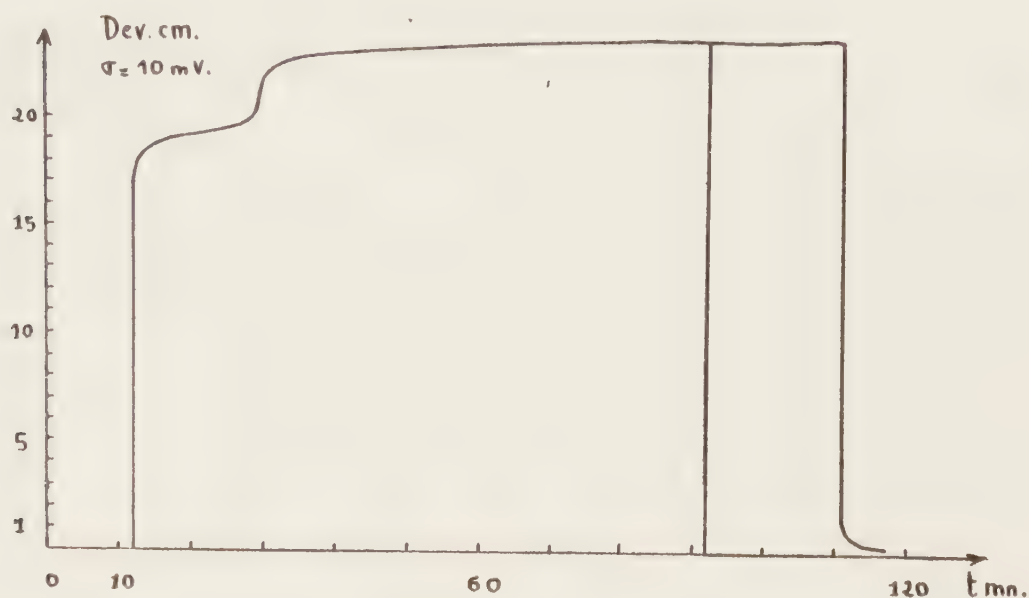


Schéma III - 20 - $r_m = 0,86$

Les quantités adsorbées, calculées à partir des chromatogrammes concordent avec les données statiques. Il faut cependant remarquer que l'écart est parfois supérieur à 10 %, en particulier pour la désorption (fig. 9).

γ) Krypton-Iodure de cadmium:

La colonne contient 27,5 g d'adsorbant. Les débits sont de l'ordre de 25 cm³/mn (perte de charge : 2 cm de mercure).

Lors des essais précédents, la sensibilité du galvanomètre n'a jamais été supérieure à 2,5 mV. Dans cette étude r variant de 0 à 0,1, on utilise une sensibilité plus grande, égale à 0,5 mV. Le bruit de fond

continuuel qui en résulte amène une indétermination de plusieurs pour cent, pas trop gênante cependant pour la détermination de r et des quantités adsorbées qui ne diffèrent pas de plus de 10 % de l'isotherme statique (fig. 10).

Nous ne donnerons qu'un exemple de chromatogramme pour une valeur de r_m comprise entre $(r_f)_1$ et $(r_s)_1$ - en statique $(r_f)_1 = 0,012$ - (Schéma III-21).

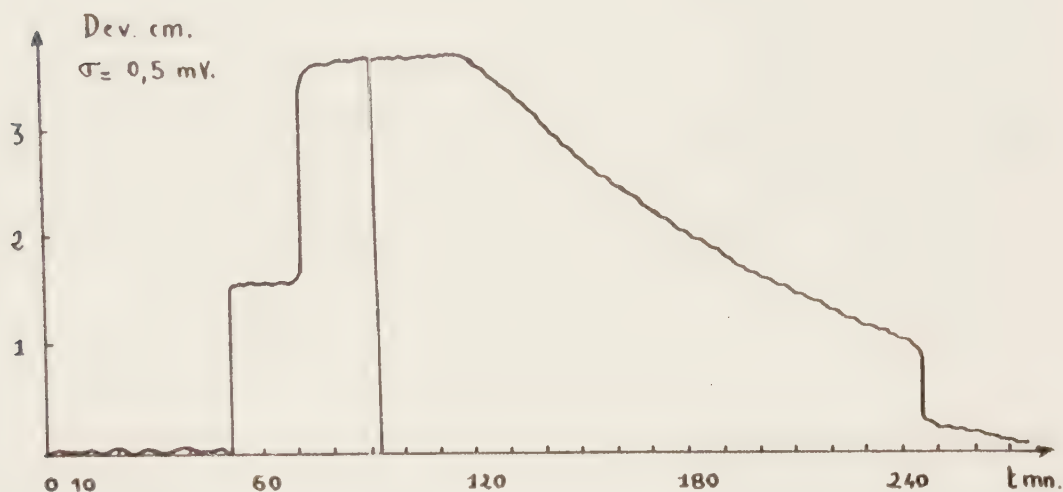


Schéma III - 21 - $r_m = 0,030$

Ce chromatogramme montre que les parties raides du front sont verticales ; la limite supérieure du premier est égale à 0,011. Quant à la partie diffuse, elle est pratiquement toujours horizontale car la marche est importante.

Seule la forme de la queue de désorption est indiquée, la dérive de la ligne de base ne permettant pas de connaître r avec assez de précision.

SCHULLER, au cours d'un travail effectué dans ce laboratoire (28)

avait déposé un film de CdI_2 sur la paroi interne d'un cylindre de pyrex, en partant d'une solution de ce corps dans l'acétone. Nous avons essayé de faire de même sur des billes de verre. On pensait ainsi mettre en évidence des marches beaucoup plus nettes dues à l'accroissement de la surface des plans de base par rapport à celles des faces latérales.

Les résultats sont tout à fait contraires à ceux que nous escomptions. Toutes les isothermes, tracées pour différentes températures de dégazage, ont la forme d'une courbe en S. L'explication de ce phénomène réside, sans doute, dans la facilité d'oxydation du film de CdI_2 . Nous donnons à la figure 11 l'exemple d'une telle isotherme qui, tracée tout d'abord en dynamique, a été ensuite vérifiée en statique. Les quantités adsorbées en dynamique sont, en général, plus petites ; mais on ne peut rien en conclure, car les conditions de dégazage sont probablement très critiques et elles ne sont pas identiques dans les deux cas : l'un des dégazages a lieu sous vide, l'autre sous atmosphère d'hydrogène.

d) Conclusion.

A partir de l'isotherme statique, il est en général possible de prévoir la forme des chromatogrammes. Il faut cependant remarquer qu'il y a souvent un écart à l'idéalité dont la présence, sans être prépondérante, produit néanmoins des modifications de la forme prévisible. C'est ainsi que, pour une partie d'isotherme de type I, nous avons rencontré, au cours de nos diverses expériences, plusieurs formes de fronts. Elles sont liées à la courbure de cette portion d'isotherme. On peut distinguer trois cas qui sont schématisés ci-dessous (Schéma III-22) :

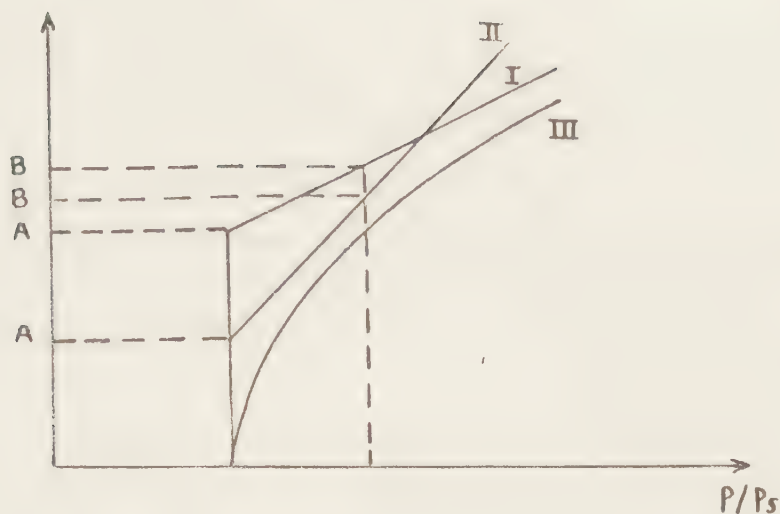


Schéma III - 22

I° Cas : Le rapport $R = \frac{\text{Quantité adsorbée correspondant à AB}}{\text{Quantité adsorbée correspondant à OA}}$

a une valeur inférieure à 0,5 environ. Il n'y a alors aucun écart à l'idéalité.

Donnons quelques exemples de ce cas qui est assez fréquent :

- Sphéron 6 graphité - Méthane à la température de l'azote liquide pour $r_m = 0,12$ ($R = 0,17$) ;
- Sphéron 6 graphité - Méthane à la température de l'oxygène liquide pour $r_m = 0,04$ ($R = 0,48$) ;
- Graphite de dissociation de SiC - Krypton à la température de l'azote liquide pour $r_m = 0,27$ ($R = 0,50$) et pour $r_m = 0,51$ ($R = 0,43$) en considérant alors la deuxième partie de l'isotherme, de type I ;
- Graphite naturel - Méthane à la température de l'azote liquide pour $r_m = 0,40$ ($R = 0,40$) - deuxième partie de l'isotherme, de type I - ;
- Iodure de cadmium - Krypton à la température de l'azote liquide pour $r_m = 0,03$ ($R = 0,30$) - deuxième partie de l'isotherme, de type I -.

II° Cas : Le rapport R a une valeur plus grande, de l'ordre de 1. Le front, tout d'abord raide, se termine par une partie diffuse.

Nous n'avons rencontré qu'un exemple net de ce cas :

- Graphite naturel - Méthane à la température de l'azote liquide quand $r_m < (r_f)_1$. Pour $r_m = 0,12$, on a $R=0,80$; pour $r_m = 0,25$, $R = 1,0$; pour $r_m = 0,33$, $R = 1,1$.

III° Cas : S'il n'y a pas de partie verticale, ou si elle est peu marquée, l'aspect du front varie en fonction de la pression partielle de l'éluat. Lorsqu'elle est voisine de celle qui correspond au début de la portion d'isotherme considérée, le front a la forme d'un S. Lorsqu'elle augmente, on retrouve les deux formes précédentes : tout d'abord, le front est diffus seulement dans sa partie supérieure ; puis il est totalement raide.

Nous en avons étudié deux exemples :

- Billes de verre - Krypton à la température de l'azote liquide quand $r_m < (r_f)_1$;
- Sphéron 6 graphite - Méthane à la température de l'azote liquide quand $(r_f)_2 < r_m < (r_s)_1$.

Ces phénomènes s'expliquent probablement de la manière suivante : le pouvoir adsorbant d'un élément de colonne dépend de l'écart qui existe entre la pression partielle de l'éluat qui y entre et celle qui y règne déjà. Le fait d'être dans l'un des deux premiers cas, et non dans le troisième, implique que la différence entre la pression partielle de l'éluat et celle qui correspond à la partie verticale soit assez marquée. Donc le pouvoir adsorbant est important et il le reste tant que la quantité OA ne s'est pas adsorbée, car la pression qui existe dans l'élément est toujours celle de la partie verticale. Tout l'éluat s'adsorbe donc et rien ne passe au-delà pendant cette période.

Ensuite deux cas sont possibles :

- Si AB est relativement faible, on comprend qu'elle puisse s'adsorber rapidement, sans écart à l'idéalité.
- Si AB est plus grande, le temps nécessaire à son adsorption est plus long et le front est en partie diffus. Mais, au point A, près de la moitié de OB s'étant déjà adsorbé, le mélange, lors de son passage dans l'élément, ne cède que peu de matière ; c'est la raison pour laquelle le front est raide sur une grande partie de sa hauteur.

Dans le troisième cas, quand la pression partielle d'introduction de l'éluat est peu différente de celle du début de la partie de l'isotherme considérée, dès que l'adsorption commence, la pression d'éluat qui règne dans l'élément augmente et le pouvoir adsorbant diminue. Il passe donc, tout de suite, de l'éluat au-delà de l'élément et le front a la forme d'un S. Quand elle croît, le pouvoir adsorbant vis-à-vis de cette pression augmente aussi et l'on conçoit que les deux cas précédents interviennent à nouveau.

C h a p i t r e I V

-:-:-:-

ETUDE DES TRANSFORMATIONS D'UNE BANDE D'ADSORPTION

-:-:-:-:-

Le mélange est introduit dans la colonne pendant un temps tel que tout l'adsorbant ne soit pas saturé à la pression partielle d'introduction. Le gaz porteur, qui passe ensuite seul, modifie le gradient des quantités adsorbées. L'étude des transformations de la bande initiale est l'objet de ce chapitre. Elle nous permettra de vérifier, d'une autre manière, les théories de GLUECKAUF. Celle qui précède, où seuls les phénomènes qui intervenaient en fin de colonne étaient pris en considération, n'en est qu'un cas particulier, qui en raison de son importance a été effectuée au préalable ; en effet, ainsi qu'on pourra s'en rendre compte, la portée des nouveaux essais est assez limitée.

1) Généralités.

Pour une isotherme et une valeur de r_m données, les équations établies dans la première partie de notre travail permettent de calculer théoriquement les caractéristiques de la bande d'adsorption à différents

instants. Il nous faut vérifier expérimentalement la validité de ces résultats. A cet effet, après introduction d'une quantité donnée de mélange et élution pendant un certain temps par le gaz porteur, on descend le Dewar à vitesse constante en réchauffant la partie de la colonne qui sort du bain de thermostatisation soit par un courant d'air chaud, soit par une flamme suivant les conditions expérimentales. Les quantités adsorbées sont désorbées au fur et à mesure et les enregistrements obtenus, qui leur sont liés, donnent les différentes caractéristiques de la bande. De nombreuses difficultés expérimentales interviennent qui, d'une part, limitent le nombre d'essais et, d'autre part, ne permettent d'obtenir des valeurs numériques qu'approchées. Nous ne les énumérerons pas ici ; elles seront soulignées quand elles se présenteront. On peut cependant déjà remarquer que, si des calculs quantitatifs sont, en général, possibles pour les parties raides des chromatogrammes, seuls des résultats qualitatifs seront donnés pour les parties diffuses qui continuent à se transformer sans arrêt pendant la descente du Dewar.

Notre étude comporte trois parties. La première a trait à l'isotherme de type I ; le couple krypton-billes de verre, à la température de l'azote liquide, est utilisé à cet effet. Si nous avons pu étudier ce cas de façon assez détaillée, le couple eau-sphéron 6 graphité à 2700°C ne nous a pas permis d'en faire de même dans la deuxième partie qui se rapporte à l'isotherme de type III. Aucun exemple du chapitre précédent ne nous donnant la possibilité d'étudier, par cette méthode, une isotherme de type II, la troisième partie est consacrée à l'étude du cas où, pour le couple méthane-sphéron 6 graphité à 2700°C, à la température de l'azote liquide, r_m est compris entre $(r_f)_2$ et $(r_s)_1$. Etant donné la complexité des phénomènes, nous n'avons pas envisagé d'autres exemples avec des valeurs différentes de r_m . Par ailleurs, les marches n'amenant pas de changements importants, nous n'avons pas jugé utile de reprendre cette étude pour de telles isothermes.

2) Krypton-Billes de verre.

Deux remarques préliminaires s'imposent :

Quand l'hypothèse de la chromatographie idéale est supposée valable, le profil des pressions partielles et celui des quantités adsorbées se correspondent. C'est ce dernier qui sera pris en considération dans ce chapitre, car les enregistrements lui sont directement liés.

Par raison de commodité, les diverses quantités qui interviennent dans les calculs seront exprimées, non plus en centimètres cube, mais en moles. Nous appellerons α_1 le nombre de moles contenues dans α , $f_1(x)$ la quantité adsorbée par unité de longueur et N le nombre de moles de mélange introduit.

a) Théorie.

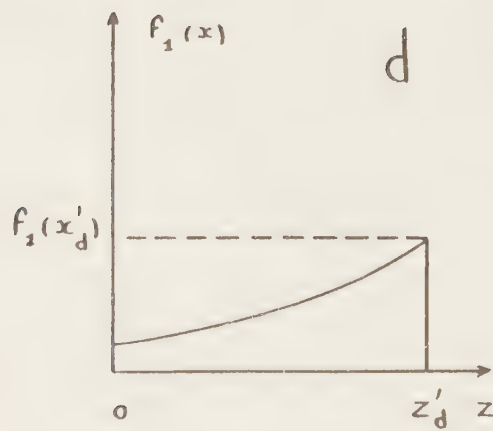
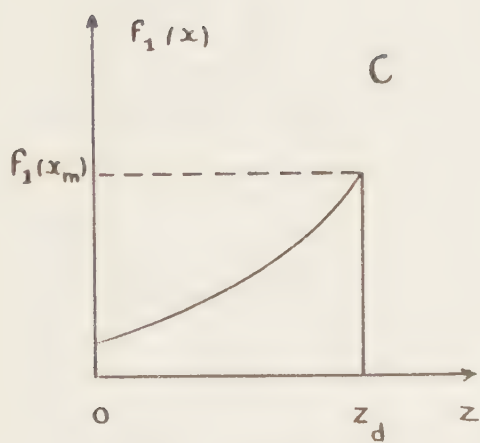
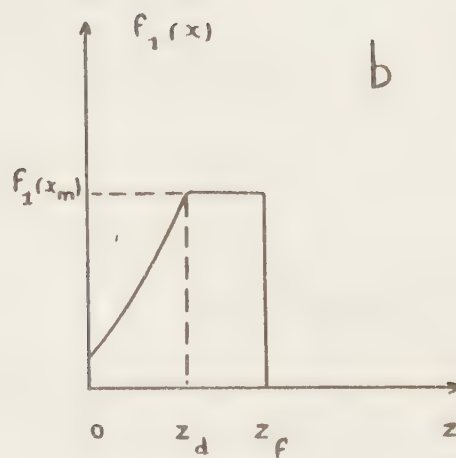
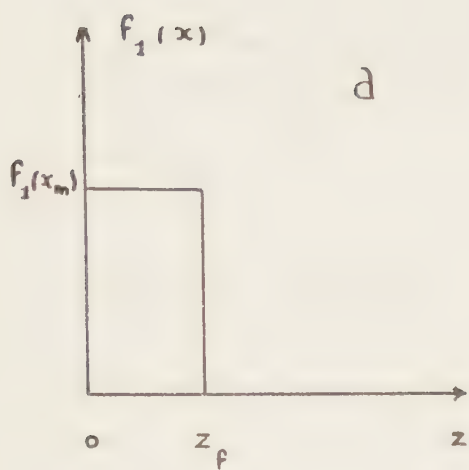
Quand on arrête l'introduction, la bande initiale occupe une longueur de colonne z_f telle que :

$$z_f \cdot \left[\alpha_1 x_m + f_1(x_m) \right] = N x_m \quad (\text{IV} - 1)$$

On développe ensuite avec N_1 moles de gaz porteur. Dès le début de l'élution, toutes les fractions molaires comprises entre 0 et x_m existent à l'entrée de la colonne ; la position d'un point de la partie diffuse de la queue est donc donnée d'après l'équation (I-6) en l'intégrant par :

$$z = \frac{N_1}{\alpha_1 + f'_1(x)} \quad (\text{IV} - 2)$$

Ces deux équations suffisent pour déterminer les différents profils. En supposant que x_m corresponde à la partie courbe de l'isotherme (fig. 4) ils sont les suivants (Schémas IV-1) :



Pour les faibles pressions, la tangente à l'isotherme étant pratiquement verticale, la vitesse d'avancement des points correspondants est nulle. Il reste donc toujours une quantité d'éluat adsorbée en début de colonne. La vitesse d'avancement de la partie raide d'abscisse z_f est proportionnelle à :

$$\frac{x_m}{\alpha_1 x_m + f_1(x_m)}$$

Celle de la partie raide d'abscisse z_d est proportionnelle à :

$$\frac{1}{\alpha_1 + f'_1(x_m)}$$

Or on a :

$$\frac{x_m}{\alpha_1 x_m + f_1(x_m)} < \frac{1}{\alpha_1 + f'_1(x_m)}$$

En effet $x_m \cdot f'_1(x_m)$ est inférieur à $f_1(x_m)$ d'après la forme de l'isotherme. Donc au début de l'élution le profil est identique à celui du schéma (IV-1-b) jusqu'au moment où z_d et z_f se confondent (schéma IV-1-c), ce qui a lieu pour un nombre de moles N'_1 tel que :

$$\frac{x_m (N + N'_1)}{\alpha_1 x_m + f_1(x_m)} = \frac{N'_1}{\alpha_1 + f'_1(x_m)}$$

c'est-à-dire :

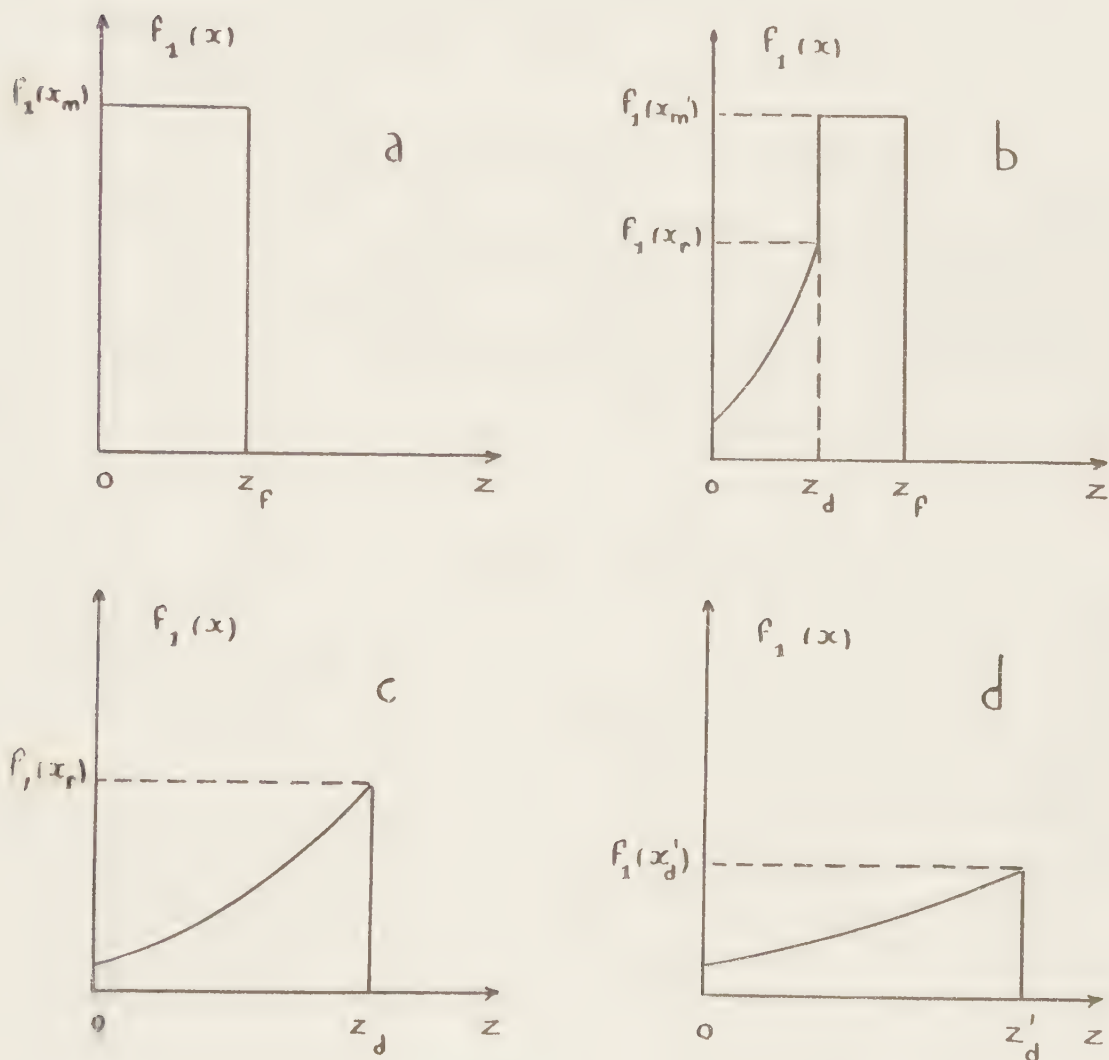
$$N'_1 = \frac{[\alpha_1 + f'_1(x_m)] x_m}{f_1(x_m) - x_m f'_1(x_m)} N \quad (\text{IV} - 3)$$

Si N_1 est supérieur à N'_1 , il n'y a plus de partie horizontale. z'_d et $f_1(x'_d)$ (Schéma IV-1-d) sont alors déterminés par les deux équations suivantes :

$$N x_m = z'_d [f_1(x'_d) + \alpha_1 x'_d] - N_1 x'_d \quad (\text{IV} - 4)$$

$$z'_d = \frac{N_1}{\alpha_1 + f'_1(x'_d)} \quad (\text{IV} - 5)$$

Quand x_m est supérieur à la fraction molaire x_r qui correspond au début de la partie rectiligne de l'isotherme (fig. 4), les équations précédentes régissent encore la forme des profils qui sont (Schémas IV-2) :



Schémas IV - 2

b) Partie expérimentale.

La colonne qui doit être droite, a une longueur de 47,5 cm, maxima permis par le Dewar. Son diamètre intérieur ne doit pas être trop grand, afin que toutes les billes d'une section soient réchauffées quand elles sortent du bain de thermostatisation ; il est égal à 8 mm. Le poids de billes est alors de 21,4 g.

On n'a pas donné au débit, qui est de l'ordre de $25 \text{ cm}^3/\text{mn}$ (perte de charge : 5 mm de mercure), une valeur plus petite ; ainsi les quantités adsorbées sortent peu de temps après leur désorption, sans déformation marquée du profil. De plus la pression partielle d'introduction ne doit pas être trop faible, car les fluctuations de l'enregistrement ne nous permettent pas de travailler sur une sensibilité supérieure à 5 mV.

Dans ces conditions la colonne se sature assez rapidement et le nombre d'essais possibles est limité.

Nous étudierons successivement z_f et z_d , puis z'_d .

Etude de z_f et z_d .

x_m est égal à $1,27 \cdot 10^{-3}$ ($r_m = 0,51$). Cette valeur est plus grande que x_r ; ainsi la position de z_d , qui correspond à la partie raide de la queue, est bien définie. La vitesse de z_d est alors grande par rapport à celle de z_f . L'étude des deux points nécessite donc l'introduction d'une quantité importante de mélange (de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ moles), ce qui oblige à éluer pendant des temps relativement courts, car le front sort 4 mn après l'arrêt de l'introduction.

Quand le Dewar descend, la bande d'adsorption continue à se transformer. On doit tenir compte, dans nos calculs, du nombre de moles qui passent pendant ce temps. Par suite du volume mort ($1,0 \cdot 10^{-5}$ moles par unité de longueur), le débit mesuré à la sortie est alors différent du débit à l'entrée. Ne connaissant pas ce dernier, nous admettons qu'il

est constant et égal à celui qui existait tant que la colonne était froide. Cette hypothèse est en partie justifiée, sa variation n'excédant pas 10 % en cours d'expérience. Si ces valeurs peuvent être utilisées pour le calcul de z_f , car elles sont peu importantes en valeur absolue par rapport au nombre de moles qui sont déjà passées au préalable, il n'en est pas de même pour le calcul de z_d , d'autant plus que z_d varie rapidement en fonction de N_1 .

Les enregistrements obtenus sont (Schéma IV-3) :

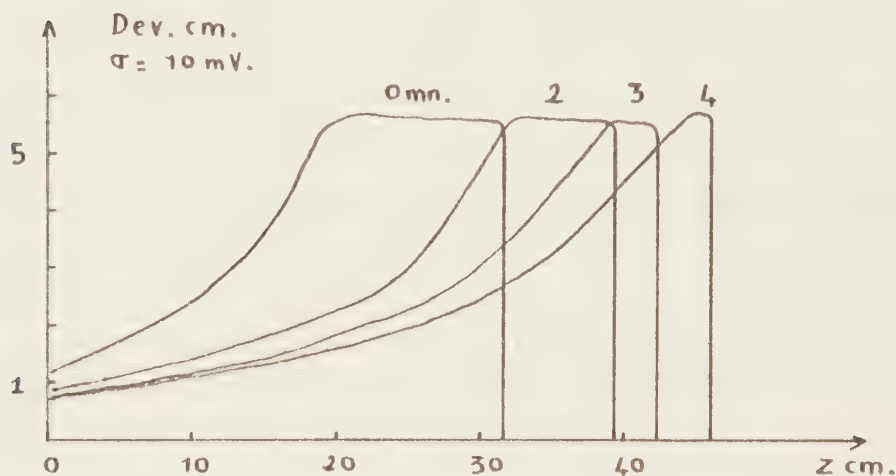


Schéma IV - 3

Qualitativement z_d tend vers z_f . Par ailleurs remarquons que la partie théoriquement raide de la queue est diffuse, comme l'écart à l'idéalité que nous avons déjà mis en évidence pouvait le laisser prévoir.

Comparons les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales de z_f . Pour ces dernières, on tient compte du fait qu'il s'écoule un certain temps entre le moment où le front est désorbé et celui où il atteint le détecteur.

Temps d'introduction	$N \cdot 10^3$	Temps d'élution	$N_1 \cdot 10^3$	$N+N_1 \cdot 10^3$ corrigé	z_f cm calculé	z_f cm expérimental
5 mn	5,03	0 mn	2,07	6,60	35,1	32,9
5 mn	5,08	2 mn	3,39	7,97	42,4	40
5 mn	4,96	3 mn	3,77	8,23	43,8	43,1
5 mn	5,03	4 mn	4,30	8,83	47,1	47,5

$N+N_1$ est corrigé en prenant en considération le volume mort qui précède la colonne ($0,50 \cdot 10^{-3}$ moles).

L'accord pour z_f est donc satisfaisant, l'écart ne dépassant jamais 7 %.

Remarque :

N'_1 , d'après l'isotherme, est égal à $3,47 \cdot 10^{-3}$ moles. Or expérimentalement z_d rejoint z_f pour un nombre de moles très voisin de $3,90 \cdot 10^{-3}$. L'écart est donc voisin de 11 %.

Etude de z'_d .

Si $3 \cdot 10^{-3}$ moles de mélange sont introduites (temps de passage : 3 mn), le front sort 7 mn après, x'_d étant égal à $0,26 \cdot 10^{-3}$. Pour étudier un domaine plus étendu de valeurs, on n'utilise que $2 \cdot 10^{-3}$ moles (temps de passage : 2 mn) ; mais les variations de cette quantité atteignent alors 7 %, ce qui limite la précision expérimentale.

Quand le chauffage passe sur une section de la colonne, toute la quantité adsorbée ne se désorbe pas immédiatement. Deux raisons principales en sont la cause :

- Chauffage insuffisant, il était difficile de l'augmenter sans risque.
- Hydrogène froid qui arrive sur l'élément de colonne réchauffé.

$f_1(x'_d)$ ne pouvant donc pas être déterminé, seule la position du front raide nous est accessible. La valeur expérimentale de z'_d est comparée à celle qui est déduite de l'isotherme statique. Cette dernière est obtenue de la manière suivante : en déterminant graphiquement les tangentes à l'isotherme, on trace, à partir de l'équation (IV - 2), les parties diffusées du profil pour chaque nombre de moles considéré. Elles sont représentées à la figure (12). z'_d est tel que la surface $\int_0^{z'_d} f_1(x) \cdot dz$ soit égale à la surface de la bande initiale qui est connue.

La forme des fronts obtenus est (Schéma IV-4) :

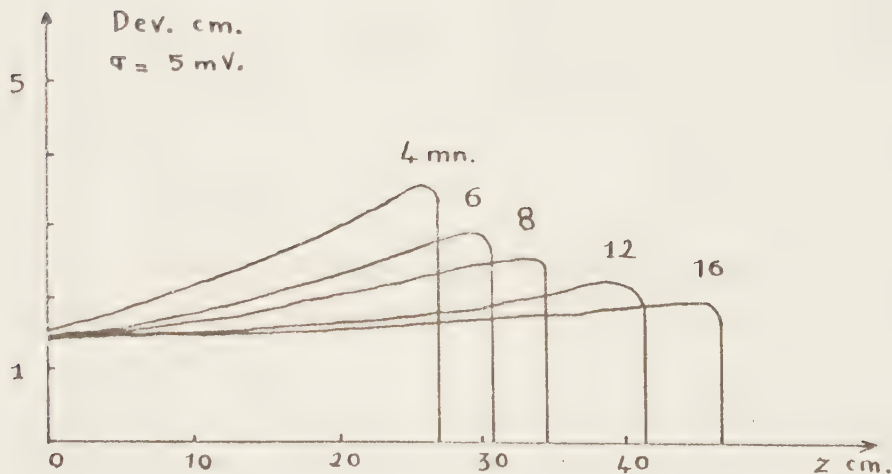


Schéma IV - 4

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Temps d'introduction	$N \cdot 10^3$	Temps d'élution	$N_1 \cdot 10^3$	z'_d cm calculé	z'_d cm expérimental
2 mn	2,10	4 mn	6,1	28,6	26,8
2 mn	2,08	6 mn	7,6	31,0	30,8
2 mn	1,97	8 mn	9,4	33,2	35,0
2 mn	2,0	12 mn	12,6	36,2	41,5
2 mn	2,04	16 mn	16,1	40,1	46,8

Les tangentes à l'isotherme sont déterminées avec une certaine imprécision. Il existe donc, dans le tracé des profils, une erreur qui est d'autant plus importante que N_1 est plus grand. C'est la raison pour laquelle l'écart est maximum pour le dernier essai (15 %).

c) Remarque.

Pour vérifier encore, par une autre méthode, la validité de l'hypothèse de la chromatographie idéale, nous avons réalisé une nouvelle série d'expériences.

Le mélange est introduit pendant des temps différents, la pression partielle d'éluat étant toujours la même ($x_m = 1,27 \cdot 10^{-3}$). La bande initiale est ensuite développée, sans descendre le Dewar, jusqu'à ce que le front sorte de la colonne.

Tant que la hauteur du front correspond à une fraction molaire inférieure à x_r , on a :

$$N_1 = z_t [\alpha_1 + f'_1(x)]$$

z_t abscisse de l'extrémité de la colonne

Ensuite, quand la hauteur du front correspond à x_m , on a :

$$N + N_1 = \left[\alpha_1 x_m + f_1(x_m) \right] \frac{1}{x_m}$$

Donc $N + N_1$, c'est-à-dire le temps de rétention, doivent être constants.
Les résultats expérimentaux sont les suivants :

Temps d'introduction	Temps de rétention	Hauteur mm sensibilité 2,5 mV	$x \cdot 10^3$	$N_1 \cdot 10^3$
1 mn	42 mn	4/2,5	0,02	41,21
2 mn	18 mn 5 s	8	0,08	16,12
3 mn	10 mn 5 s	26	0,25	7,15
4 mn	9 mn 18 s	58	0,57	5,21
5 mn	9 mn 11 s	122	1,20	
6 mn	9 mn 11 s	129	1,27	
7 mn	9 mn 15 s	124	1,22	
8 mn	9 mn 17 s	130	1,28	

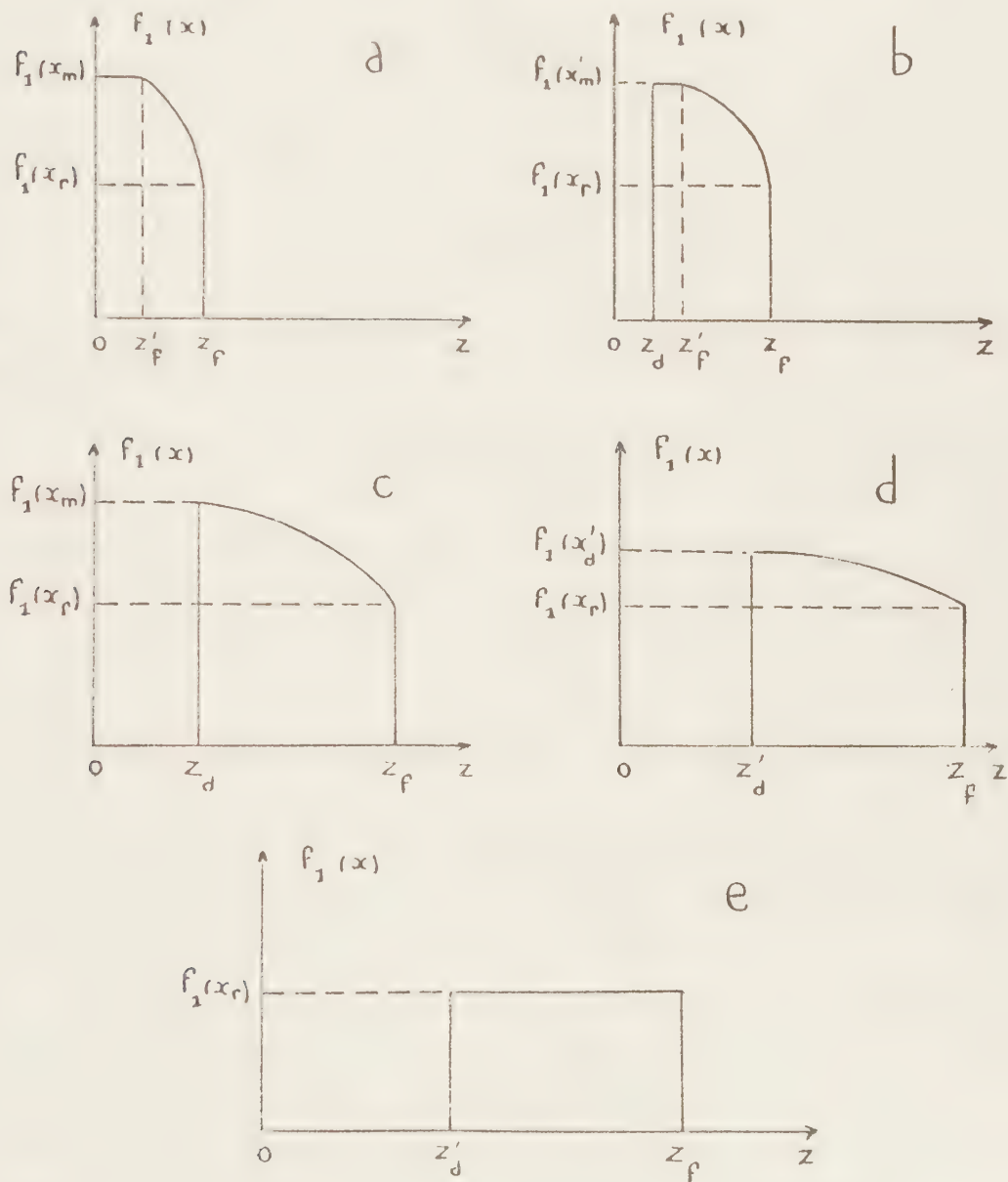
Pour les quatre premiers essais, x est nettement inférieur à x_r . Les points (N_1, x) sont alors tous au voisinage de la courbe N_1 vs x , tracée à partir de l'isotherme statique (fig. 13).

Pour les suivants, le temps de rétention est bien constant. Ces résultats confirment encore la validité de l'hypothèse de la chromatographie idéale.

3) Eau-Sphéron 6 graphité à 2700°C.

Le début de l'isotherme est linéaire (fig. 5) ; le front d'adsorption est donc raide jusqu'à la valeur correspondant à la fin de la partie rectiligne ($f_1(x_r)$).

Les différents profils possibles sont (Schémas IV-5) :



Schémas IV - 5

A la fin de l'introduction du mélange, on a :

$$z_f = \frac{N}{\alpha_1 + f_1(x_r)} \quad (\text{IV} - 6)$$

$$z'_f = \frac{N}{\alpha_1 + f_1(x_m)} \quad (\text{IV} - 7)$$

Pendant l'élution, la vitesse d'avancement du point d'abscisse z_d est proportionnelle à :

$$\frac{x_m}{\alpha_1 x_m + f_1(x_m)}$$

Celle de z'_f est proportionnelle à :

$$\frac{1}{\alpha_1 + f_1(x_m)}$$

Or $x_m \cdot f'_1(x_m)$ est supérieur à $f_1(x_m)$. Donc z_d rejoint z'_f (Schéma IV-5-c) pour un nombre de moles N'_1 tel que :

$$N'_1 = \frac{\alpha_1 x_m + f_1(x_m)}{x_m f'_1(x_m) - f_1(x_m)} N \quad (\text{IV} - 8)$$

Après, z'_d et $f_1(x'_d)$ sont déterminés par les deux équations :

$$N x_m = (N + N'_1) x'_d - f_1(x'_d) x'_d - \alpha_1 x'_d z'_d \quad (\text{IV} - 9)$$

$$z'_d = \frac{N'_1}{\alpha_1 + f_1(x'_d)} \quad (\text{IV} - 10)$$

A partir de l'instant où $f_1(x'_d)$ devient égal à $f_1(x_r)$, les vitesses d'avancement des points d'abscisses z'_d et z_f sont identiques et la bande d'adsorption se déplace sans se déformer (Schéma IV-5-e).

A 0°C, on ne peut pas descendre le Dewar, car la glace qu'il contient ne le permet pas. L'adsorption de l'eau sur le sphéron 6 graphité à 2700°C est athermique (29). Si les expériences ont lieu, comme nous l'avons fait, à la température ambiante, les résultats précédents sont toujours valables, car l'isotherme $q = f(p/p_s)$ reste inchangée.

Au voisinage de 20°C , la pression de vapeur saturante de l'eau est près de cinq fois plus grande qu'à 0°C . Par ailleurs, la longueur de la colonne ne pouvant pas être trop importante (31,8 cm contenant 4,07 g d'adsorbant), de manière que sa partie supérieure soit encore chaude quand l'extrémité inférieure est atteinte, le front sort rapidement. Pour un débit de l'ordre de $24 \text{ cm}^3/\text{mn}$ (perte de charge : 15 mm de mercure), le temps de rétention de la partie raide est égal à 2 mn 5 s. Dans ces conditions, il n'est pas possible d'étudier z_f .

Pour la partie diffuse du front, le gradient des quantités adsorbées est toujours très faible. Ce fait a deux conséquences :

- Sur la sensibilité utilisée - 25 mV -, la limite entre le front diffus et la partie horizontale n'est pas discernable. On ne peut donc pas connaître la position de z'_f .
- Quand N_1 est supérieur à N'_1 , le domaine de variation de $f_1(x'_d)$ est si petit que l'étude de z'_d ne présente pas d'intérêt car ce point avance alors à vitesse constante.

Nous n'avons étudié que z_d en saturant la colonne sous la pression partielle d'introduction ($x_m = 1,78 \cdot 10^{-2}$, ce qui correspond à $r_m = 0,58$).

Le nombre de moles N_1 qui passent pendant la descente du Dewar est connu, dans ce cas, avec précision puisque, la colonne étant à température ambiante, le débit ne varie pas.

On tient compte dans nos calculs du volume mort par unité de longueur ($0,7 \cdot 10^{-5}$ moles) et du volume mort qui précède l'adsorbant ($0,21 \cdot 10^{-3}$ moles).

Les résultats expérimentaux, ainsi que les valeurs de z_d calculées théoriquement sont donnés dans le tableau suivant :

Temps d'introduction	$N \cdot 10^3$	Temps d'élution	$N_1 \cdot 10^3$	z_d cm calculé	z_d cm expérimental
10 mn	10,02	0 mn	1,47	18,5	17,8
10 mn	9,88	1 mn	1,90	24,0	25,6
10 mn	9,82	2 mn 35 s	2,30	29,0	31,8

Le dernier essai est obtenu en laissant sortir l'éluat sans descendre le Dewar.

La différence entre les valeurs expérimentales et calculées est toujours inférieure à 9 %.

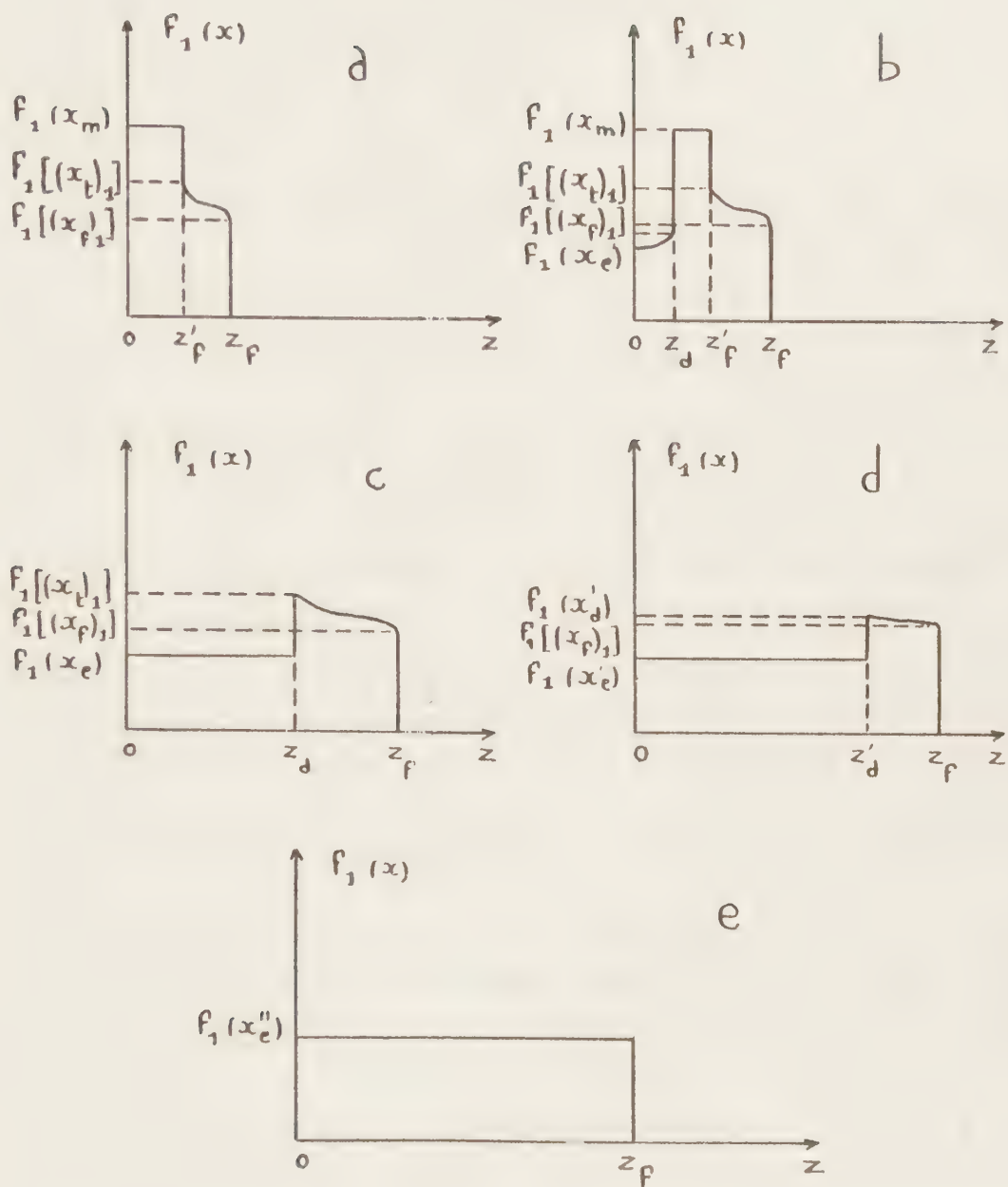
Remarquons que l'écart à l'idéalité, observé dans le précédent chapitre, se retrouve ici : la partie de la queue, théoriquement verticale, occupe en réalité une certaine longueur de la colonne (de l'ordre de 2,7 cm pour les deux premiers essais) ; elle se termine, d'autre part, par une partie diffuse qui débute aux environs de $r_m = 0,14$.

4) Méthane-Sphéron 6 graphité à 2700°C.

La pression partielle d'introduction choisie est telle que r_m soit égal à 0,45 (fig. 6). Ce nombre étant compris entre $(r_f)_2$ et $(r_s)_1$, (Schéma III-6), le front de la bande initiale est formé de deux parties raides séparées par une partie diffuse dont les limites sont $f_1(x_f)_1$ et $f_1(x_t)_1$.

Au début de l'élution, comme r_m est égal à r'_2 , la queue est raide jusqu'à $f_1(x_e)$.

Les différents profils possibles sont (Schémas IV-6) :



Les abscisses des parties raides sont données par :

$$z_f = \frac{N + N_1}{\alpha_1 + f'_1((x_f)_1)} \quad (\text{IV} - 11)$$

$$z'_f = \frac{N + N_1}{\alpha_1 + f'_1((x_t)_1)} \quad (\text{IV} - 12)$$

$$z_d = \frac{N_1}{\alpha_1 + f'_1(x_e)} \quad (\text{IV} - 13)$$

Or, d'après la forme de l'isotherme :

$$f'_1(x_e) < f'_1((x_f)_1) < f'_1((x_t)_1)$$

Donc les vitesses d'avancement des parties raides sont telles que :

$$v(z'_f) < v(z_f) < v(z_d)$$

Tout d'abord la distance entre z_f et z'_f augmente, tandis que z_d tend vers z'_f (Schéma IV-6-b). Ces deux dernières parties raides se rejoignent (Schéma IV-6-c) pour un nombre de moles N'_1 égal à :

$$N_1 = \frac{\alpha_1 + f'_1(x_e)}{f'_1((x_t)_1) - f'_1(x_e)} N \quad (\text{IV} - 14)$$

Ensuite la largeur du front diffus diminue (Schéma IV-6-d) car la vitesse d'avancement de z'_d est inversement proportionnelle à la pente de la tangente menée de $(x'_d, f_1(x'_d))$, pente qui est inférieure à $f'_1((x_f)_1)$. En même temps x'_d décroît de $(x_t)_1$ à $(x_f)_1$ et x'_e croît.

Quand z'_d rejoint z_f , $f_1(x)$ diminue brusquement de $f_1((x_t)_1)$ à $f_1(x''_e)$, x''_e étant l'abscisse du point de contact de la tangente issue de $((x_f)_1, f_1((x_f)_1))$.

Enfin le front avance lentement car la pente de la tangente devient très grande.

La colonne, qui a une longueur de 46,4 cm, contient 0,67 g de sphéron 6 graphité à 2700°C. Les débits sont de l'ordre de 50 cm³/mn (perte de charge : 20 mm de mercure).

Nous n'avons introduit le mélange que pendant 10 mn, ce qui est nettement insuffisant car toutes les transformations de la bande que l'on observe se passent dans une longueur de colonne de l'ordre de 6 cm et durent moins de 5 mn. Etant donné la précision expérimentale, la comparaison des valeurs expérimentales et calculées des abscisses des parties raides n'auraient alors que peu de signification. C'est pourquoi seuls des résultats qualitatifs seront donnés.

Les chromatogrammes obtenus sont schématisés ci-dessous (Schéma IV-7) :

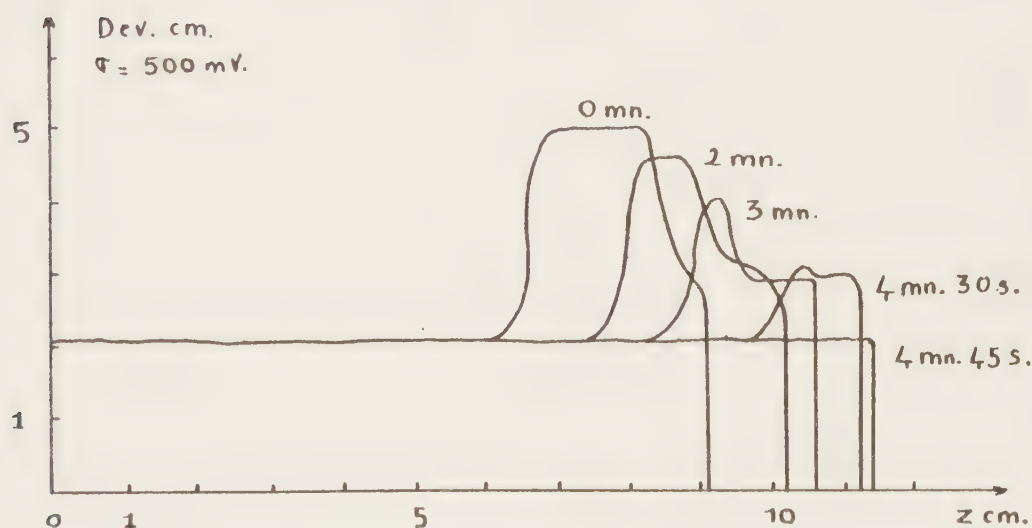


Schéma IV - 7

z_d tend effectivement vers z'_f en même temps que la distance $z'_f z_f$ croît. La hauteur de la partie comprise entre z_d et z'_f n'atteint pas celle qui correspond à $f_1(x_m)$ - exception faite du premier essai - et la différence est plus importante quand le temps d'élution augmente. Probablement cela

est dû au fait suivant : par suite de l'écart à l'idéalité, l'éluant qui arrive sur la bande de hauteur $f_1(x_m)$, n'est pas tout à fait saturé à la pression correspondante. Il prélève donc pendant un temps assez long - temps de sortie de la bande, environ 10 mn - une quantité d'éluat qui est d'autant plus importante en valeur relative que la largeur de la bande est plus faible.

Quant à la jonction de z'_d et z_f , elle se fait très vite - entre 4 mn 30 s et 4 mn 45 s - et ne peut pas être mise en évidence ; ce qui s'explique aisément car $(x_t)_1$ et $(x_f)_1$ sont voisins l'un de l'autre.

Après 4 mn 45 s - $z_f = 11,6$ cm -, le front avance lentement : pour un temps d'élution de 1 h z_f est égal à 12,3 cm et pour 3 h à 13,8 cm. Même après une période aussi longue, la pression partielle d'éluat est la même dans toute la portion de colonne intéressée.

C h a p i t r e V

-:-:-:-:-

CAS DES PRESSIONS PARTIELLES D'ELUAT ELEVEES

DETERMINATION D'ISOTHERMES

-:-:-:-:-

Le but principal de cette étude est de rechercher si, pour des pressions partielles d'éluat élevées, la méthode dynamique redonne les isothermes statiques avec une bonne précision.

Pour les parties diffuses des chromatogrammes, les formules établies précédemment ne sont plus applicables. Rappelons en effet que les formules de GLUECKAUF ne s'appliquent que pour des pressions partielles d'éluat inférieures à 100 mm de mercure pour une pression totale de une atmosphère. Donc seuls les fronts raides permettent de calculer, en faisant le bilan matière de l'éluat, des points de l'isotherme.

On sait (voir par exemple la référence 13) que, si l'isotherme est de type I et si l'hypothèse de la chromatographie idéale est supposée valable, les fronts sont raides quelle que soit la pression partielle d'éluat ; ce fait, étant donné les résultats obtenus dans le cas des faibles

pressions, est évident par raison de continuité. Nous avons étudié deux isothermes de ce type ; les couples adsorbat-adsorbant sont :

- Azote-Sphéron 6 graphité à la température de l'azote liquide
- Gaz carbonique-Sphéron 6 graphité à la température de la carbo-glace.

Remarquons que la première isotherme, malgré la présence de très légères bosses, est pratiquement de type I.

Nous avons choisi ces deux couples adsorbant-adsorbat pour les raisons suivantes :

- Le premier est un exemple d'adsorption d'azote à la température de l'azote liquide, cas fréquemment rencontré lors de la mesure des surfaces des adsorbants. Il est donc intéressant de vérifier sur un exemple que la méthode est alors valable.
- Le second nous a permis d'étudier l'influence du gaz porteur dont la nature peut intervenir par la conductibilité thermique ou par le coefficient de diffusion. En effet, à la température de la carbo-glace, nous avons pu prendre comme éluant l'hydrogène et l'azote qui ne s'adsorbent pas.

Lors de nos premiers essais nous n'avions utilisé qu'une seule colonne. Mais nous nous sommes rendu compte que, dans ces conditions, le front du mélange, lorsqu'il arrivait dans la colonne contenant l'adsorbant, n'était pas raide, le mélange n'ayant pas eu le temps de s'homogénéiser. Nous avons donc été amené à utiliser deux colonnes A et B montées en parallèle. Ces deux colonnes qui contiennent la même quantité d'adsorbant plongent toutes deux dans le bain thermostaté. Ainsi le passage de l'une à l'autre (rendu possible par la présence de deux robinets à double voie situés de part et d'autre de l'adsorbant) se fait sans variation de débit.

Le mode opératoire est le suivant : au moment de l'introduction de l'éluat, le gaz porteur traverse A. On ne met en circuit B, la colonne de mesure, que lorsque la déviation du galvanomètre reste constante. De

cette façon le front du mélange, lorsqu'il atteint l'adsorbant contenu dans B, est raide. Par la même occasion, le volume mort important qui précède les colonnes est éliminé. Une fois le front d'adsorption sorti, on passe de nouveau sur A avant d'éluer. On ne remet B en circuit qu'après un temps suffisamment long pour que le volume mort ne contienne plus d'éluat.

La pression partielle d'éluat variant de 0 à 50 cm de mercure, la réponse du galvanomètre n'est plus linéaire en fonction de cette pression. On la détermine en mesurant les débits grâce à deux débitmètres à bulles.

1) Azote-Sphéron 6 graphité à 2700°C.

Chaque colonne contient 1,77 g d'adsorbant. Les différentes pressions partielles d'éluat sont obtenues en faisant varier les deux débits de sorte que leur somme reste toujours environ de $20 \text{ cm}^3/\text{mn}$ (elle est comprise entre 15 et $24 \text{ cm}^3/\text{mn}$).

Les fronts d'adsorption sont raides ; r_m est atteint en moins de une minute. Quant aux queues de désorption, elles deviennent nettement diffuses pour une valeur de r voisine de 0,03. Le début (entre r_m et 0,03) est d'autant plus diffus que r_m est plus grand ; pour $r_m = 0,27$ il dure environ 1 mn, pour $r_m = 0,40$ - 4 mn, pour $r_m = 0,56$ - 7 mn.

Les quantités adsorbées, calculées à partir des fronts, sont toutes inférieures à celles que donne la méthode statique. Toutefois l'écart n'est jamais supérieur à 8 % (fig. 14).

Parallèlement à la détermination de l'isotherme, nous avons étudié les variations du débit.

Tant que le front n'est pas sorti de la colonne, le débit doit être constant. Nous allons calculer sa valeur v_1 et nous indiquerons, par la même occasion, la méthode qui permet d'obtenir les quantités adsorbées sans

connaître le volume mort de la colonne (30).

En utilisant les mêmes notations que dans le premier chapitre, les bilans de matière, pendant le temps t_r , sont :

- Pour l'éluat :

$$vt_r x_m = qz_t + \alpha z_t x_m \quad (V - 1)$$

- Pour l'éluant :

$$vt_r(1-x_m) + \alpha z_t x_l = \alpha z_t(1-x_m) + V(t_r) \quad (V - 2)$$

en appelant $V(t)$ le volume d'hydrogène qui sort pendant le temps t .

Soit en posant $V(t_r) = vt_x$:

$$v(t_r - t_x) = vt_r x_m - \alpha x_m z_t = qz_t \quad (V - 3)$$

La courbe V vs t (Schéma V-1) donne directement $t_r - t_x$; c'est en effet l'abscisse du point d'intersection, avec l'axe des t , de la droite de pente v passant par le point de coordonnées $(t_r, V(t_r))$.

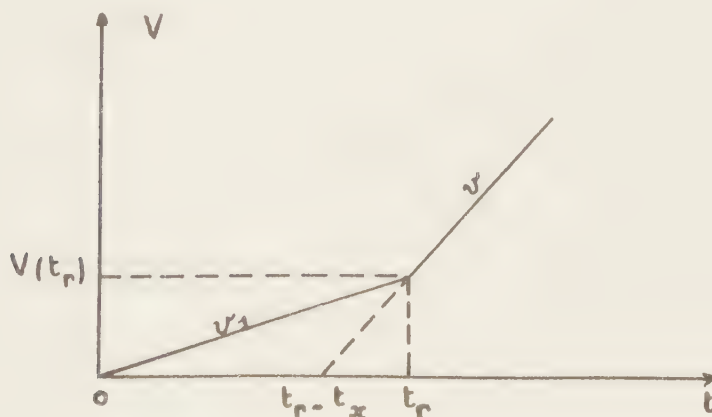


Schéma V - 1

Donc, en traçant expérimentalement cette courbe, q peut être déterminé sans qu'il soit nécessaire de connaître α .

D'autre part v_1 est égal à :

$$v_1 = v \left(1 - \frac{q x_m}{q + \alpha x_m} \right) \quad (V - 4)$$

Or, si le débit mesuré à la sortie est constant, mis à part la période pendant laquelle il diminue de v à v_1 (fig. 15 et 16), il est cependant supérieur à la valeur déduite de l'équation (V-4). De plus, si Q est calculé par la méthode précédente, les quantités trouvées diffèrent de celles obtenues à partir du bilan de matière de l'éluat ; l'écart est toujours du même ordre de grandeur : $(11,5 \pm 0,6) \text{ cm}^3 \text{ NTP/g}$. Ces faits nous ont conduit à admettre que l'hydrogène s'adsorbait sur le sphéron 6 graphité à 2700°C à la température de l'azote liquide. Nous l'avons effectivement vérifié en statique (Schéma V-2). L'isotherme est de type I et pour une pression de 750 mm de mercure, voisine de celle qui règne dans notre appareil, $10,7 \text{ cm}^3 \text{ NTP/g}$ sont adsorbés. Ce dernier résultat est entaché d'une erreur assez importante puisque notre cathétomètre ne nous permet pas des lectures au-delà de 50 cm de mercure.

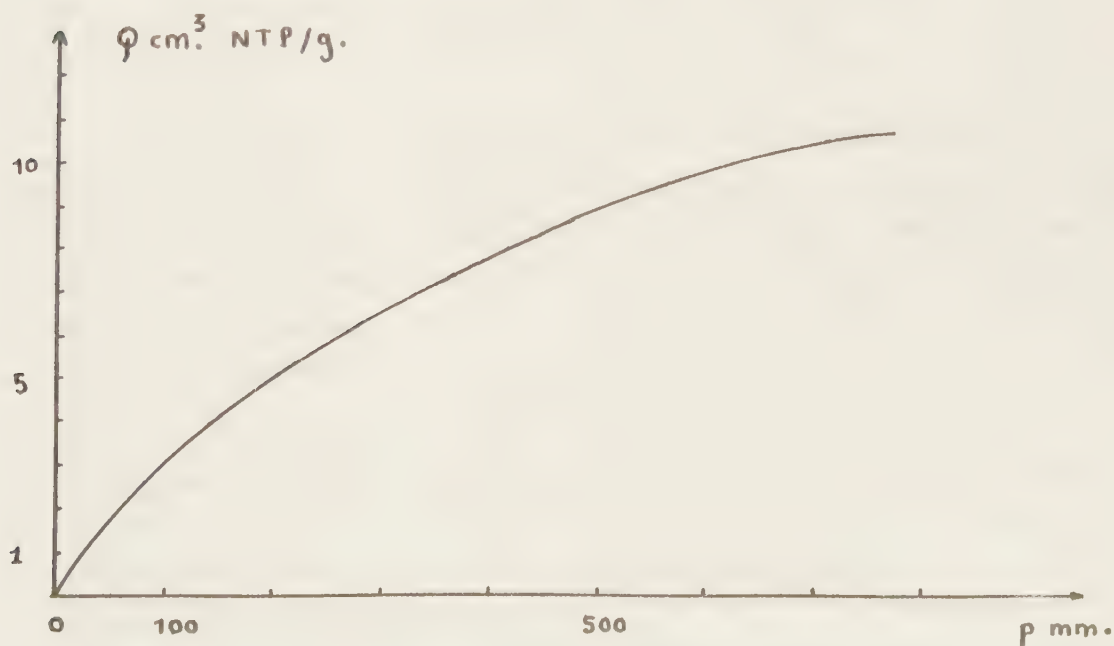


Schéma V - 2

Si q' est la quantité d'hydrogène adsorbé par unité de longueur, on a :

$$q'z_t = qz_t - v(t_r - t_x) \quad (V - 5)$$

D'où :

$$v_1 = v \left(1 - \frac{(q-q') x_m}{q + \alpha x_m} \right) \quad (V - 6)$$

Les débits expérimentaux concordent alors avec ceux que donne la formule précédente :

r_m	$v_1 \text{ cm}^3/\text{s}$ expérimental	$v_1 \text{ cm}^3/\text{s}$ calculé
0,15	0,497	0,487
0,26	0,340	0,341
0,32	0,237	0,228
0,40	0,200	0,190
0,53	0,160	0,166
0,56	0,167	0,171

Au début de la désorption, le débit devrait être égal à v . En réalité il n'atteint pas cette valeur, car le temps mis par le débit pour croître jusqu'à v est supérieur à la période pendant laquelle la déviation du galvanomètre reste constante. En effet cette dernière est, dans tous les cas, assez courte :

- Si r_m correspond à des valeurs telles que la queue soit raide, la différence $(Q_m - Q_{0,03})$ qui intervient alors, est faible.
- Si r_m est plus grand, $(Q_m - Q_{0,03})$ l'est aussi, mais la queue devient diffuse de sorte que la quantité d'éluat mise en jeu est du même ordre de grandeur. Donc le débit passe par un maximum, puis décroît rapidement si la queue est raide (fig. 15 pour $r_m = 0,26$), plus lentement si la queue est diffuse (fig. 16 pour $r_m = 0,53$). Il tend ensuite asymptotiquement vers le débit d'hydrogène.

2) Gaz carbonique-Sphéron 6 graphité.

Les colonnes utilisées sont les mêmes que précédemment. La somme des débits varie entre 15 et 27 cm³/mn, à l'exception d'un essai ($r_m = 0,09$) pour lequel elle est égale à 33,0 cm³/mn.

Que le gaz porteur soit de l'hydrogène ou de l'azote, les fronts présentent le même aspect. Ils sont d'autant plus raides que la pression partielle de l'éluat est plus grande. On retrouve un phénomène analogue à celui qui avait été signalé, à la fin du troisième chapitre, pour les faibles pressions partielles d'éluat. En effet la forme de l'isotherme correspond au troisième cas décrit. Remarquons à ce propos que, lors de l'adsorption de l'azote sur le sphéron 6 graphité, R varie de 0,30 à 2,0 ; mais la partie supérieure du front est toujours raide car elle se déplace plus vite, étant donné que le débit en aval du front est plus grand qu'en amont.

Dans le cas de l'azote nous avons schématisé ci-dessous (Schéma V-3) les fronts obtenus pour les valeurs de r_m égales à 0,09, 0,17 et 0,23. A partir de l'essai correspondant à $r_m = 0,27$, ils sont tous pratiquement raides (leur développement dure moins de 20 s).

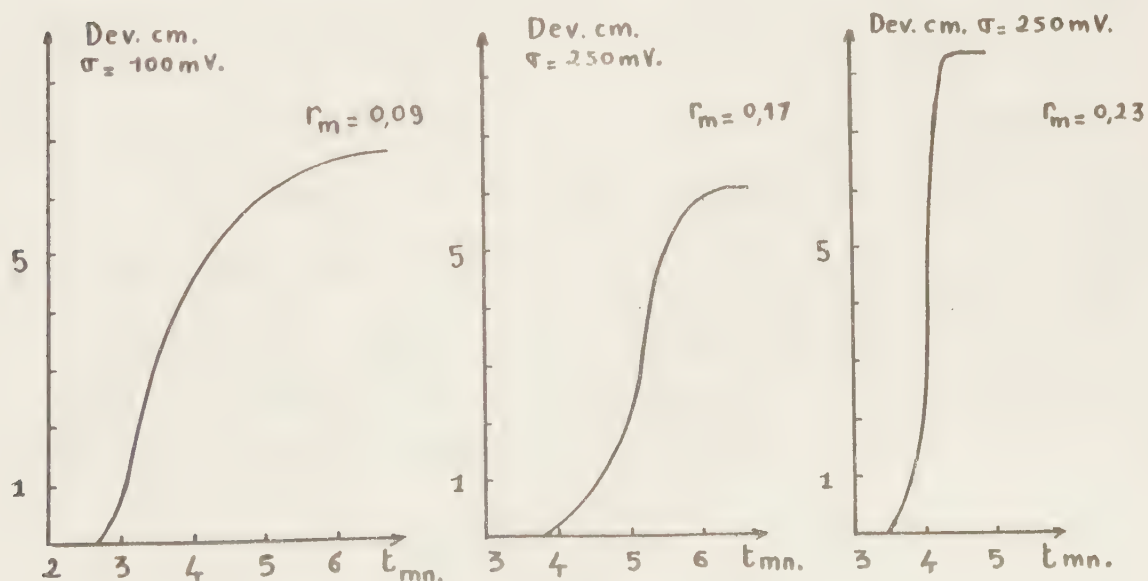


Schéma V - 3

Pour l'hydrogène, les quantités adsorbées calculées à partir des fronts concordent avec les valeurs déterminées par la méthode statique. Par contre pour l'azote, elles sont nettement inférieures (fig. 17).

Le tableau ci-dessous donne les écarts ΔQ entre les valeurs obtenues pour ces deux gaz par la méthode dynamique :

$r_m (H_2)$	$r_m (N_2)$	$v(H_2+CO_2)$ cm ³ /s	$v(N_2+CO_2)$ cm ³ /s	$Q(H_2)$ cm ³ NTP/g	$Q(N_2)$ cm ³ NTP/g	ΔQ cm ³ NTP/g
0,17	0,17	0,408	0,382	11,1	10,2	0,9
0,22	0,23	0,358	0,375	14,5	12,5	2,0
0,34	0,33	0,293	0,313	17,0	15,0	2,0
0,42	0,43	0,300	0,276	18,6	16,8	1,8

Ces écarts ΔQ sont probablement dus à la différence des conductibilités thermiques des deux gaz porteurs qui, à $-78,7^\circ\text{C}$, sont égales à :

- $31,9 \cdot 10^{-5} \text{ cal. cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ pour l'hydrogène
- $4,40 \cdot 10^{-5} \text{ cal. cm}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ pour l'azote.

En effet, dans chaque cas considéré, les vitesses d'avancement des fronts et, par conséquent, les quantités de chaleur dégagées par unité de temps sont pratiquement les mêmes. Mais, pour l'azote, la dissipation de cette quantité est beaucoup plus lente. L'adsorption a lieu alors à une température plus élevée et la quantité adsorbée est plus faible.

On conçoit pour les mêmes raisons que, lorsque l'azote s'adsorbe

sur le sphéron 6 graphité, les points déterminés en dynamique soient situés en-dessous de l'isotherme statique.

Ce phénomène n'a pas été mis en évidence pour les faibles pressions d'éluat, car les quantités de chaleur dégagées par unité de temps sont trop faibles, quelle que soit la chaleur d'adsorption, soit parce que le front avance très lentement, soit parce que la quantité adsorbée par unité de temps est très petite.

C O N C L U S I O N

-:-:-:-:-

Nous avons tout d'abord mis en évidence un fait qui n'apparaît pas clairement dans la plupart des travaux se rapportant à ce sujet : la théorie de GLUECKAUF, élaborée pour la chromatographie liquide-solide, ne s'applique en gaz-solide que dans les cas où la pression partielle de l'éluat est suffisamment faible ; ainsi on peut considérer, comme en liquide-solide, que le débit ne varie pas, par suite de l'adsorption ou de la désorption, à travers une section de la colonne.

En nous plaçant dans ces conditions, les résultats obtenus permettent de dire que l'hypothèse de la chromatographie idéale, qui avait été posée a priori, et qui consiste à supposer négligeable la diffusion longitudinale et le temps mis pour atteindre l'équilibre, est tout à fait justifiée.

Aux températures utilisées, il nous a été possible d'étudier des isothermes de formes classiques (types II et III), mais aussi des isothermes à "bosses" et à marches verticales.

Ces études ont porté sur trois domaines différents :

- 1) Les formes des chromatogrammes sont conformes à celles que

donne la théorie. Même des points d'inflexion et des accidents de l'isotherme qui, pour être détectés en statique, nécessiteraient des mesures très précises, peuvent l'être par cette méthode. Nous pensons qu'elle serait utilisable pour étudier les modifications de la forme d'une isotherme - en fonction d'un paramètre quelconque - à condition toutefois qu'elles soient assez marquées, car il y a très souvent un écart à l'idéalité qui, sans être prépondérant, modifie néanmoins les chromatogrammes.

2) Les quantités adsorbées calculées par la méthode dynamique concordent avec celles qui sont obtenues par la méthode statique ; en général les écarts ne sont pas supérieurs à 10 %.

La méthode dynamique présente deux avantages sur l'autre :

- Par la méthode volumétrique, une quantité adsorbée est connue avec une précision qui dépend du nombre d'adsorptions qui ont été déjà faites au préalable ; tandis qu'en dynamique, elle est calculée de manière totalement indépendante.

- La détermination d'une isotherme est parfois rapide. Quand le front d'adsorption ou la queue de désorption ont une partie diffuse, toute la portion d'isotherme correspondante est connue en une seule expérience. Par exemple, un seul essai suffit pour tracer toute l'isotherme d'adsorption quand elle est de type III, et pour tracer l'isotherme de désorption quand elle est de type I.

Mais elle présente aussi certains inconvénients :

- L'hypothèse de la chromatographie idéale et l'hypothèse de la constance du débit à travers une section de la colonne, ne sont que des approximations. Il serait donc illusoire de vouloir améliorer la sensibilité.

- Il est parfois impossible de déterminer l'isotherme de désorption et de savoir s'il y a de l'hystérèse. C'est le cas, par exemple, pour

une partie d'isotherme de type III ou une partie rectiligne ; en effet, la queue étant alors raide, aucune mesure n'est possible.

- Pour les isothermes à marches verticales, la forme du front diffus, qui est obtenu pour des pressions voisines de la partie verticale de la marche, permet de prévoir l'existence de cette partie verticale, mais non de conclure avec certitude.

3) Les caractéristiques d'une bande d'adsorption, qui au début n'occupe qu'une partie de la colonne, où elle se transforme ensuite lors de sa progression, sont comparées à la théorie, quantitativement pour une isotherme de type I et qualitativement pour une isotherme de type III et une isotherme à "bosses". Bien que, par suite des conditions expérimentales, la précision soit parfois assez médiocre, les résultats obtenus permettent de conclure que là aussi la théorie de GLUECKAUF rend compte des phénomènes.

Dans le cas des fortes pressions partielles d'éluat, nous n'avons étudié que des isothermes de type I. En effet, les calculs sur les parties diffuses des chromatogrammes ne sont plus valables, et seules les parties raides des fronts permettent de calculer des points de l'isotherme. Les isothermes statique et dynamique ne concordent alors que si le gaz porteur et la valeur des débits sont choisis à bon escient, car la quantité de chaleur dégagée par unité de temps est importante et l'adsorption risque d'avoir lieu à une température plus élevée que celle de l'expérience. Quand ces précautions sont prises, l'hypothèse de la chromatographie idéale est encore vérifiée..

Nous avons mesuré, par la même occasion, la variation du débit due à l'adsorption ou à la désorption, et indiqué la méthode de SCHAY qui permet, à partir de cette variation, de mesurer les quantités adsorbées.

Quelle que soit la pression partielle de l'éluat, il existe parfois un écart à l'idéalité qui modifie la forme des chromatogrammes.

C'est ainsi que pour une partie d'isotherme de type I, le front n'est pas toujours raide ; il s'écarte plus ou moins de cette forme suivant la courbure de l'isotherme, ce qui s'explique physiquement par une variation du pouvoir adsorbant du solide vis-à-vis de la pression partielle de l'éluat. Une étude systématique de ce fait pourrait, sans doute, donner des renseignements intéressants sur les phénomènes complexes qui perturbent le fonctionnement d'une colonne.

姓名: 性别: 年龄: 职业: 籍贯: 民族: 婚姻: 子女:

- (1) S. BRUNAUER, L.S. DEMING, W.S. DEMING et E. TELLER
J. Am. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).
- (2) J.N. WILSON
J. Am. Chem. Soc., 62, 1583 (1940).
- (3) J. WEISS
J. Chem. Soc., 297, (1943).
- (4) D. DE VAULT
J. Am. Chem. Soc., 65, 532 (1943).
- (5) E. GLUECKAUF
J. Chem. Soc., 1302 (1947).
- (6) E. GLUECKAUF
Nature (London), 156, 748 (1945).
- (7) S.J. GREGG et R. STOCK
Proc. of the second Symp. of gaz chromatography, 90, (1958).
- (8) H. WEILE MALHERBE
J. Chem. Soc., 303, (1953).
- (9) C. PHILIPPS
Discussions Faraday Soc., 7, 241, (1949).
- (10) S. CLAESSEN
Arkiv. Kem. Min. Geol., 23A, 1, (1946).
- (11) G. SCHAY, P. FEJES, I. HALASZ et J. KIRALY
Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 11, 381, (1957).
- (12) A. TISELIUS
Arkiv. Kem. Min. Geol., 14B, (1940).

- (13) J. GRIFFITHS, D. JAMES et C. PHILLIPS
Analyst, 77, 897, (1952).
- D. JAMES et C. PHILLIPS
J. Chem. Soc., 1600, (1953).
- D. JAMES et C. PHILLIPS
J. Chem. Soc., 1066, (1954).
- (14) K. OLAH et G. SCHAY
Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 14, 453, (1958).
- P. FEJES et G. SCHAY
Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 17, 377, (1958).
- G. SCHAY
Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie - Berlin -
89, (1961).
- (15) L. BONNETAIN, X. DUVAL et M. LETORT
C. R., 234, 1363, (1951).
- (16) P. SOUNY
Thèse Nancy, (1955).
- (17) A. THOMY
Thèse Nancy, (1959).
- (18) L.C. JOYNER et P.H. EMMETT
J. Am. Chem. Soc., 65, 113, (1943).
- (19) R.A. BEEBE, J.B. BISCOE, W.R. SMITH et C.B. WENDELL
J. Am. Chem. Soc., 69, 95, (1947).
- (20) M.L. CORRIN
J. Am. Chem. Soc., 73, 4061 (1951)
- (21) Y. LAHRER
Rapport C.E.A. N° 2111
- (22) LANDOLT
Physikalisch-Chemische Tabellen
- FISHER et Mac MILLAN
J. Phys. Chem., 62, 494, (1958).
- (23) R.P.W. SCOTT
Proc. of the first Symp. of gaz chromatography, 131, (1957).

- (24) WOOTEN et BROWN
J. Am. Chem. Soc., 65, 113, (1945).
- (25) S. TEICHNER
Thèse Lyon, (1950).
- (26) LANDOLT
Physikalisch-Chemische Tabellen

BARUA A.K.
Indian J. Phys., 34, 169, '(1960).

A.L. LINDSAY et A. BROMLEY
Ind. Eng. Chem., 42, 1508, (1950).
- (27) S. CLAESSEN
Arkiv. Kem. Min. Geol., 24A, (1947).
- (28) D. SCHULLER
Thèse Nancy
- (29) C. PIERCE et R.N. SMITH
J. Phys. Chem., 54, 784-795, (1950).
- (30) G. SCHAY, G. SZEKELY et G. SZIGATVARY
Acta. Chim. Acad. Sci. Hung., 12, 309, (1957).

DEUXIEME THESE

-:-:-:-

CATALYSE HETEROGENE DE LA CONVERSION

ORTHO-PARAHYDROGENES

-:-:-:-

Vu et approuvé

Nancy, le 28 SEP 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. AUBRY

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le 30 SEPT 1964

Le Recteur de l'Académie de Nancy
Président du Conseil de l'Université

P. IMBS

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achévé d'imprimer le 15 septembre 1964
à l'Atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépot légal N° 014. M. MOUCHNINO Editeur
4e trimestre 1964

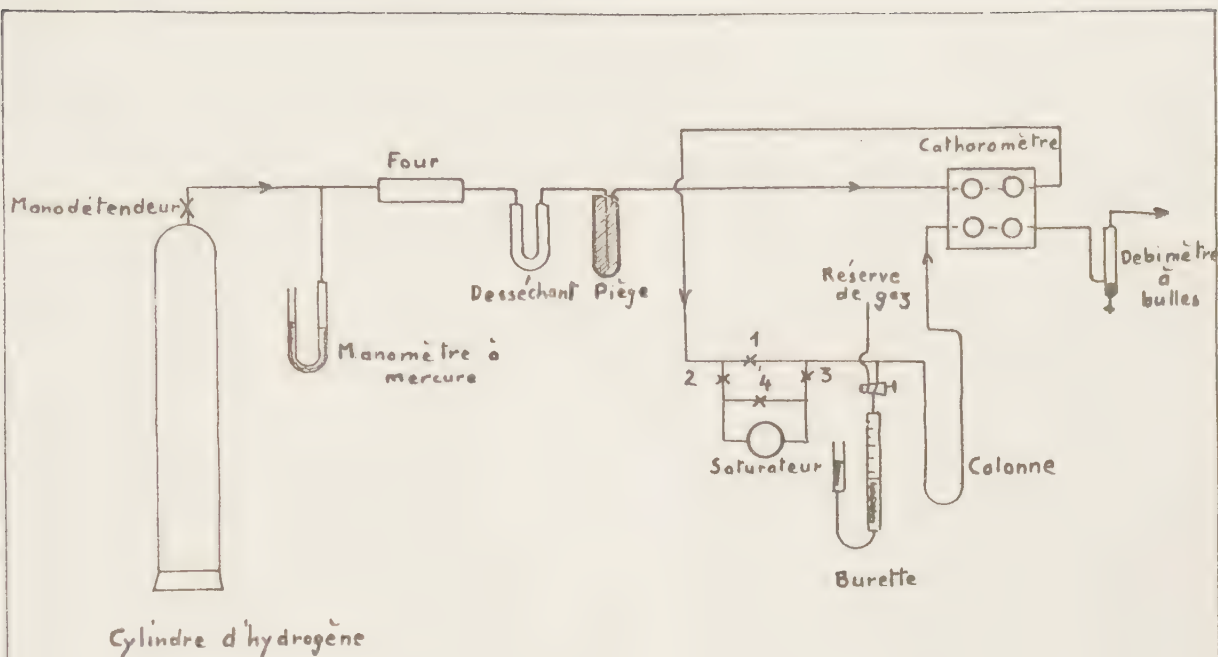


Fig 1 : Schéma de l'appareil

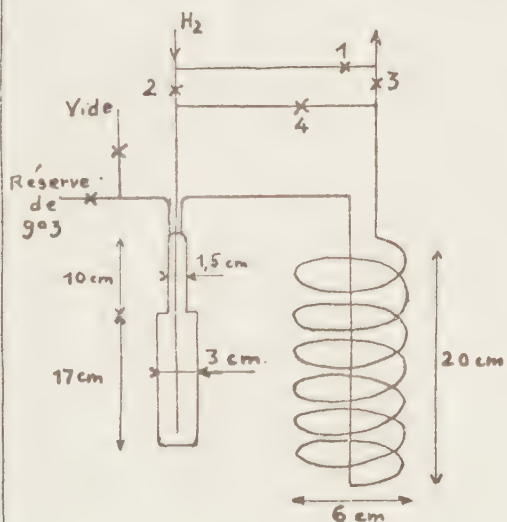


Fig 2: Saturateur

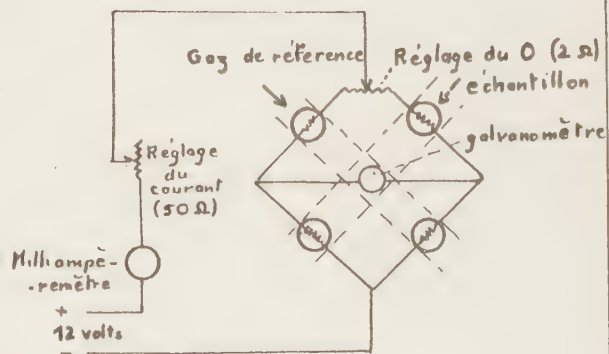


Fig 3: Catharomètre

$Q \text{ cm}^3 \text{ NTP} / 10 \text{ g}$ ISOTHERME - Billes de verre - KRYPTON - (77,5° K)

- Statique : • Adsorption
- Dynamique : { • Adsorption
x Désorption

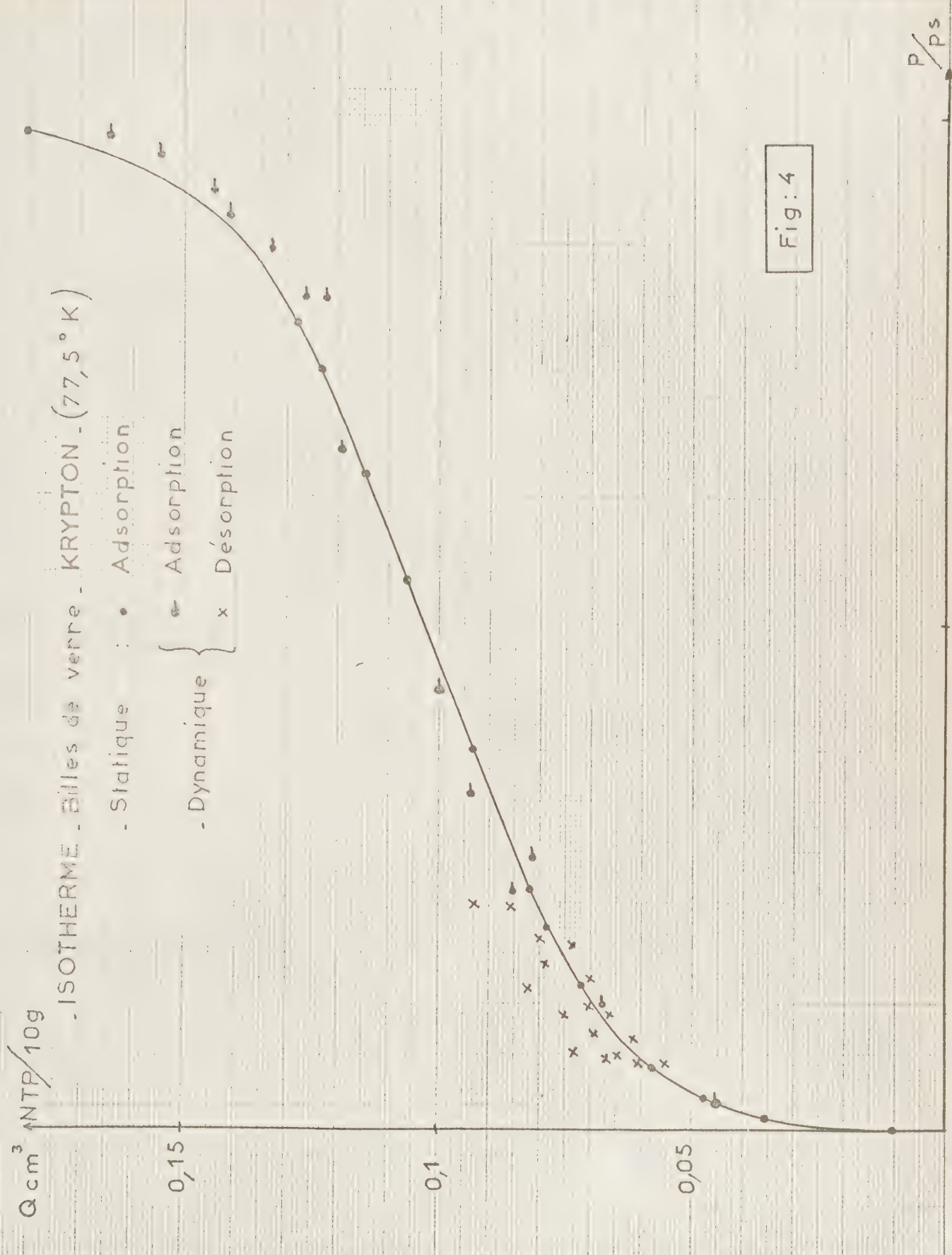


Fig: 4

$Q \text{ cm}^3 \text{ NTP/g}$

ISOTHERME SPHERON 6 - H_2O (273°K)

Statique : • Adsorption

Dynamique {
• Adsorption (débit $24 \text{ cm}^3/\text{mn}$)
• Adsorption (--- 12 ---)

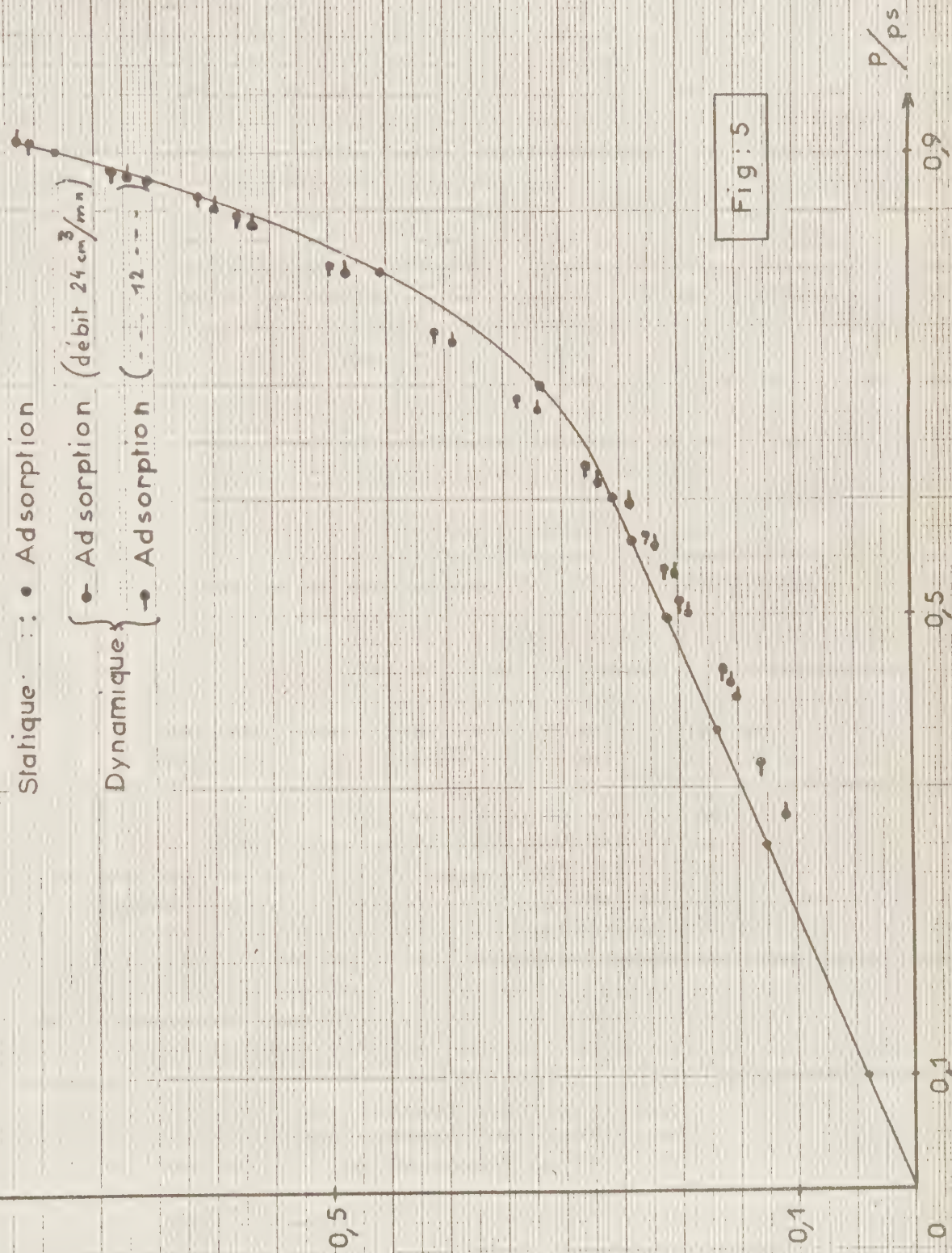


Fig: 5

ISOTHERME - SPHERON 6 - CH_4 ($77,5^\circ \text{K}$)

$Q \text{ cm}^3 \text{ NTP/g}$

Statique : • Adsorption

Dynamique { • Adsorption

▲ Réadsorption

× Désorption

60

50

40

30

20

10

0

0,1

0,2

0,3

0,4

0,5

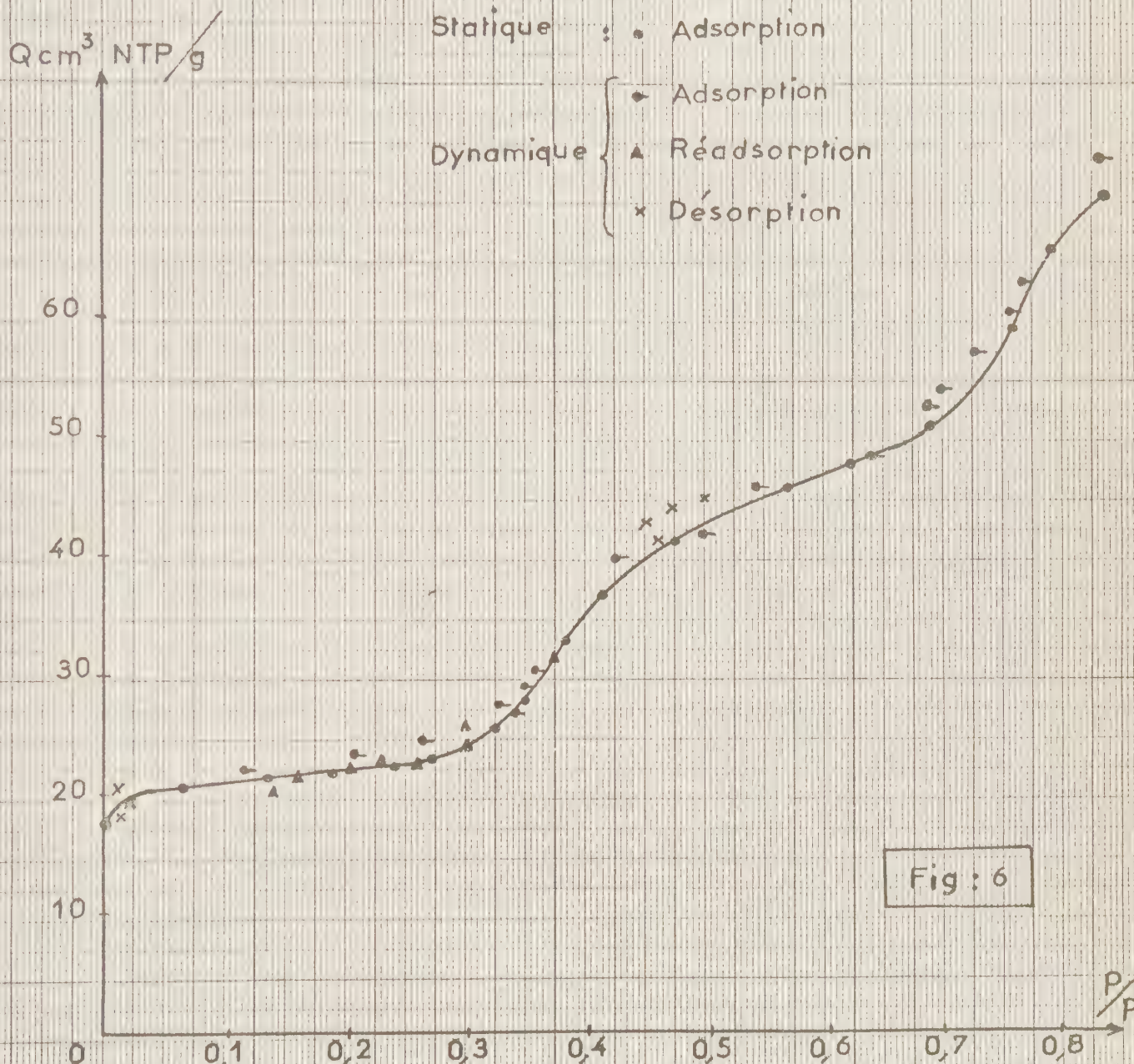
0,6

0,7

0,8

$\frac{P}{P_s}$

Fig : 6



ISOTHERME SPHERON 6 - CH₄ - (90,1 ° K)

Q cm³ NTP/g

- Statique • Adsorption
- Dynamique { • Adsorption
- ▲ Réadsorption

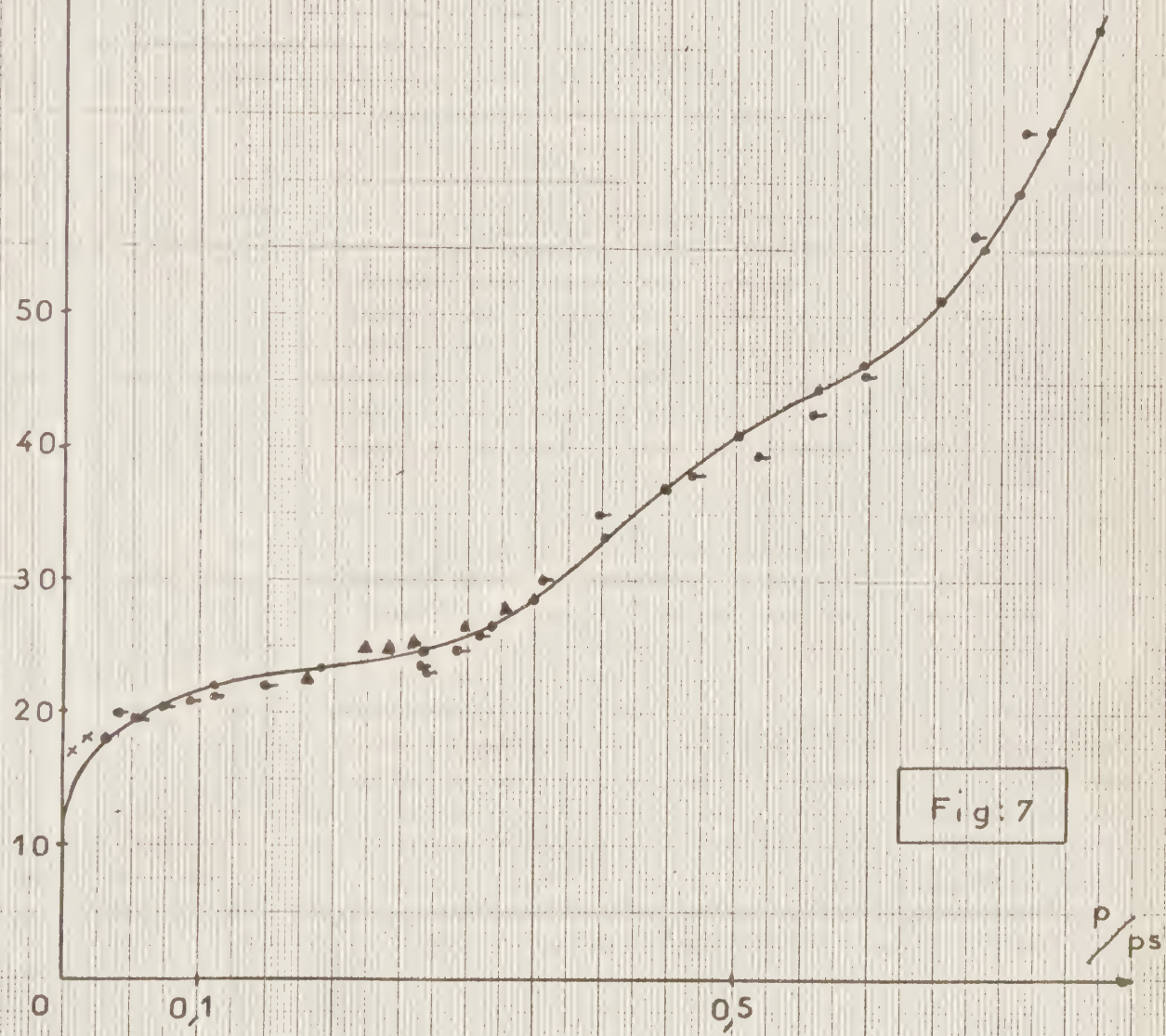


Fig: 7

p/ps

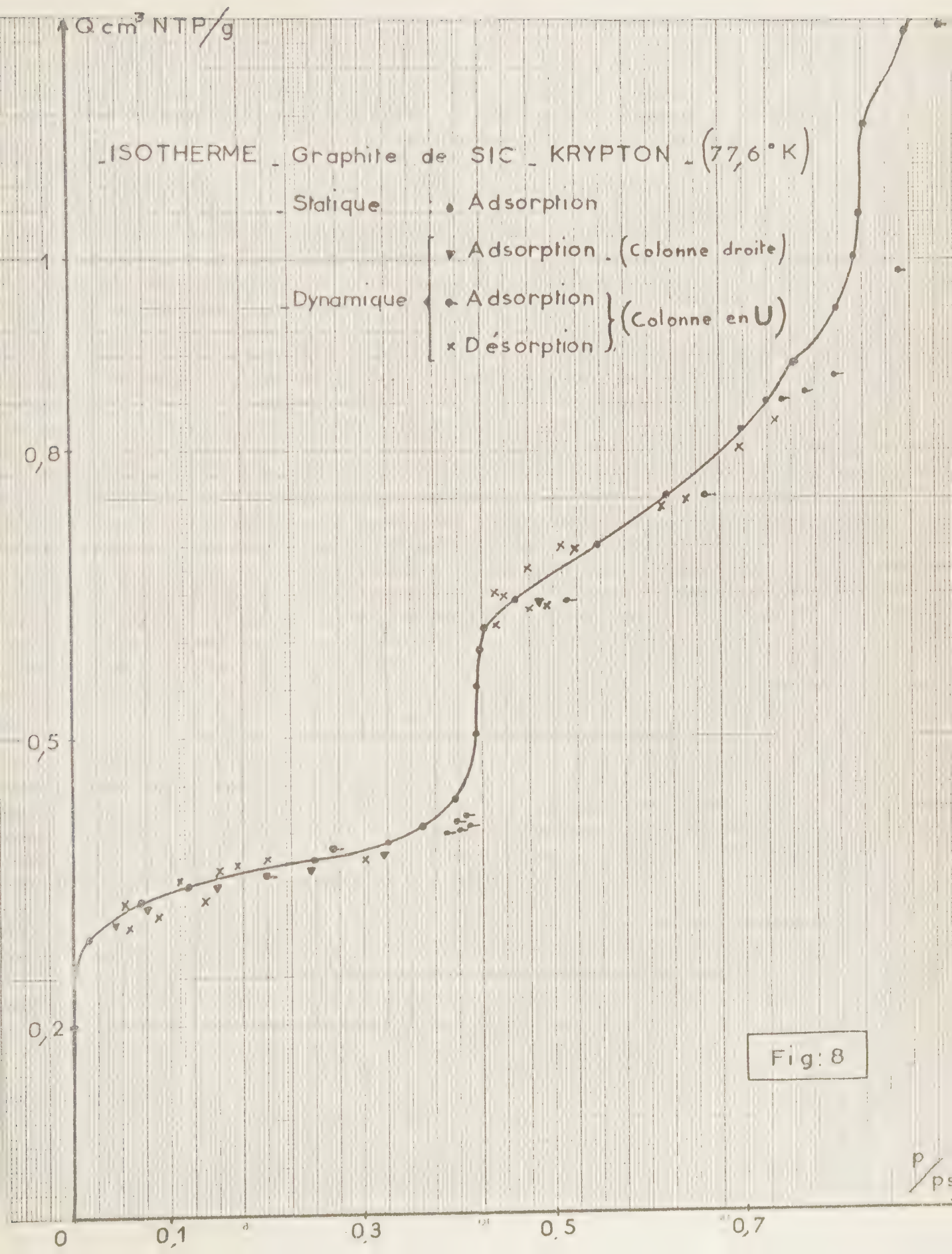


Fig: 8

ISOTHERME Graphite naturel - CH₄ - (77,6° K)

Q cm³ NTP/g

Statique • Adsorption

Dynamique { • Adsorption
x Désorption

0,3

0,2

0,1

0

0,1

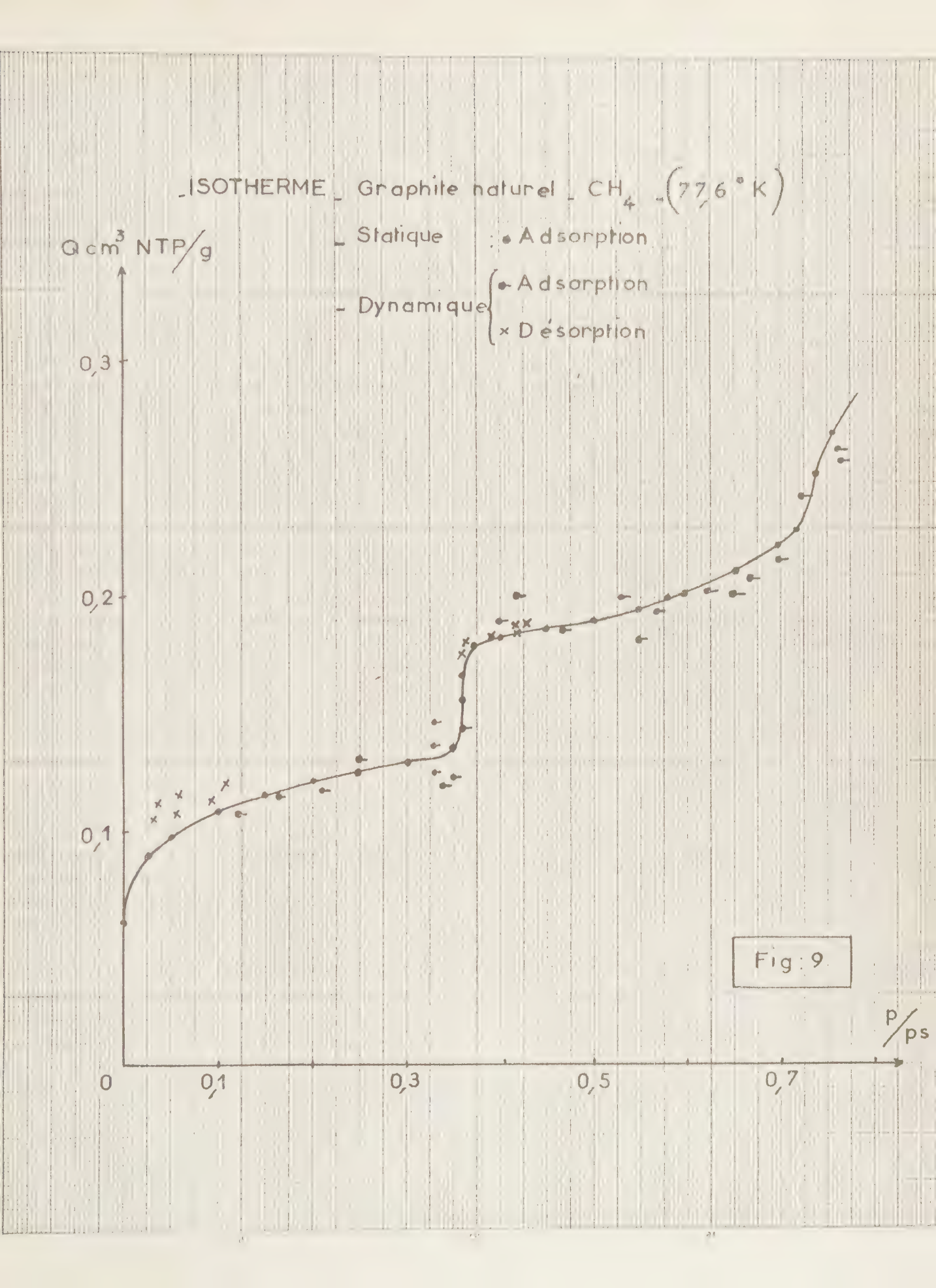
0,3

0,5

0,7

p/p_s

Fig: 9



- ISOTHERME - CdI_2 - KRYPTON - $(77,7^\circ \text{K})$ - 1^{ère} marche -



Fig:10

ISOTHERME CdI_2 . Billes de verre - KRYPTON - ($77,8^\circ\text{K}$)

- Statique • Adsorption
- Dynamique { • Adsorption
x Désorption

$Q_{\text{eq}}^{\text{NTP}}/10\text{g}$



Fig:11

- Bandes d'adsorption calculées à partir de

l'isotherme statique -

- Krypton - Billes de verre à $77,5^{\circ}\text{K}$ -

$q, 10^3$ moles

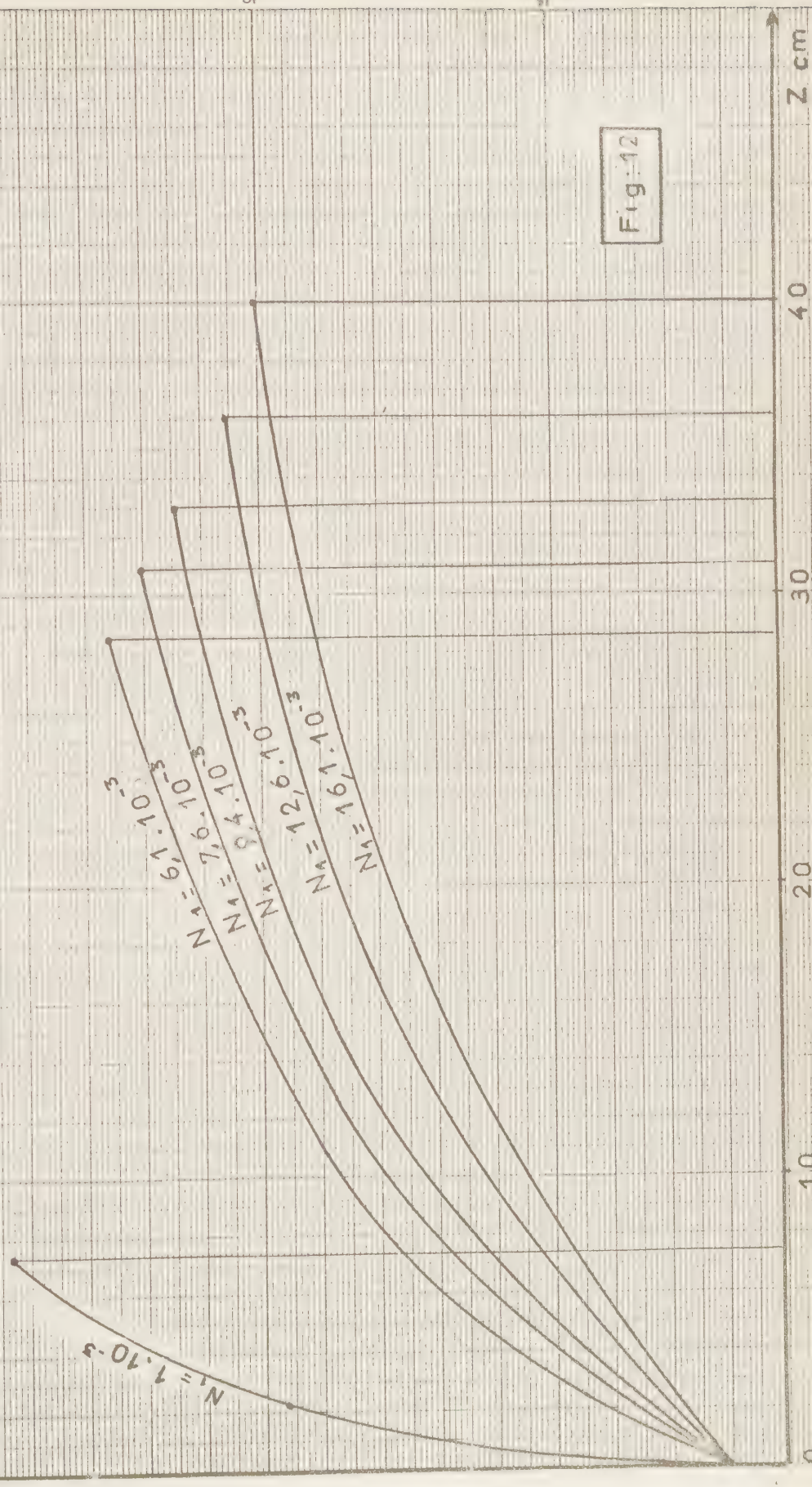
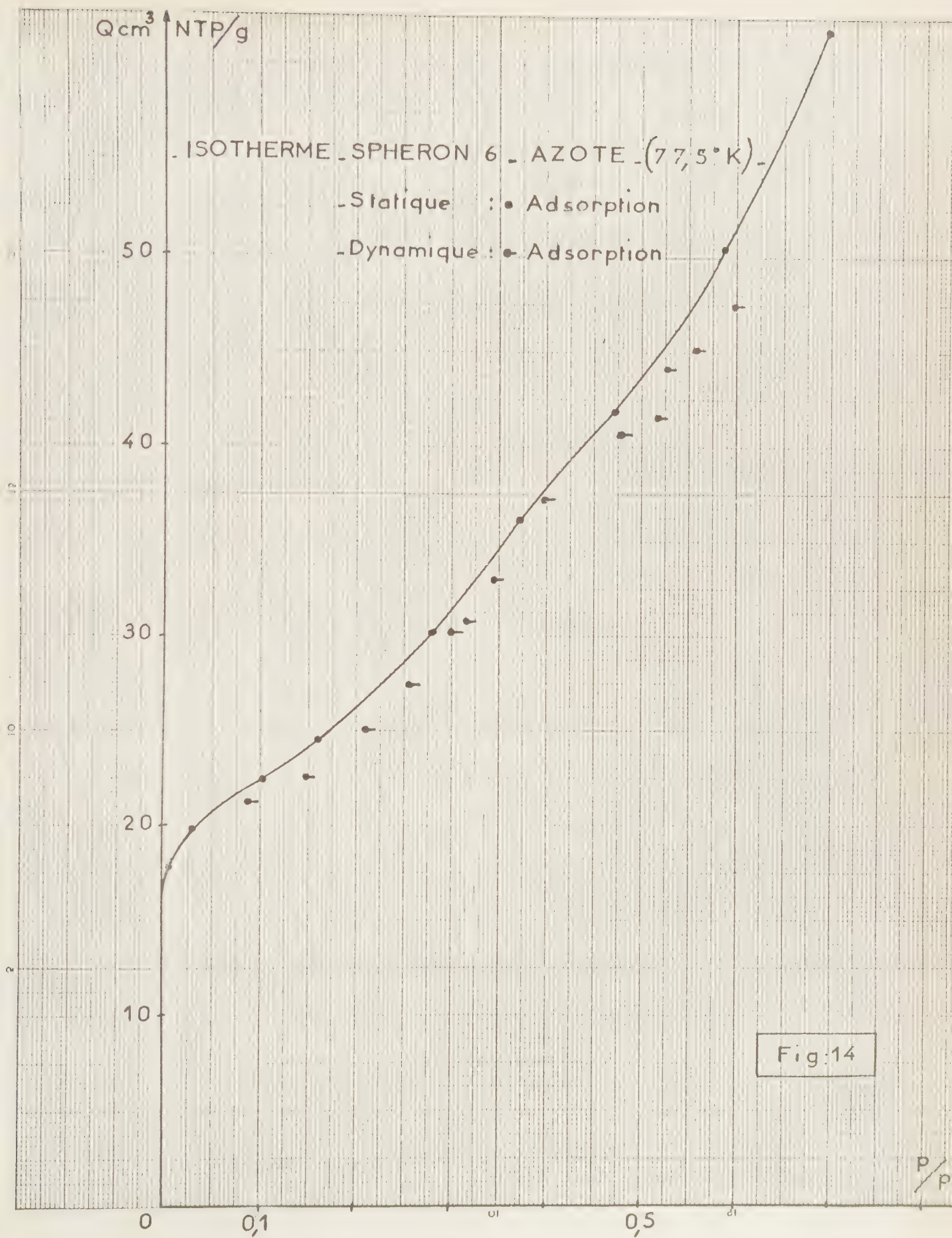


Fig. 12

$\Delta N_1 \text{ moles } 10^3$
 - Courbe N_1 v s x -
 - Krypton - Billes de verre à $77,5^\circ \text{K}$ -

Fig:13





↑ Dév. gal. sur
 $\tau : 500$

- Front d'adsorption et queue de désorption
- pour $r_m = 0,26$
- N_2 - Sphéron 6 graphite à $77,5^\circ K$



- Variation du débit -

Débit cm^3/s



Fig:15

Dév. gal. sur $\tau=1000$ - Front d'adsorption et queue de désorption
 pour $r_m=0,53$ -
 - N_2 - Sphéron 6 graphité à $77,5^\circ K$ -



- Variation du débit -



$Q \text{ cm}^3 \text{ NTP/g}$

ISOTHERME SPHERON 6 - CO_2 - $(78,7^\circ \text{K})$.

Statique : • Adsorption

Dynamique : $\begin{cases} \bullet \text{ CO}_2 + \text{H}_2 \\ \bullet \text{ CO}_2 + \text{N}_2 \end{cases} \text{ Ads.}$

20

15

10

5

0

0,1

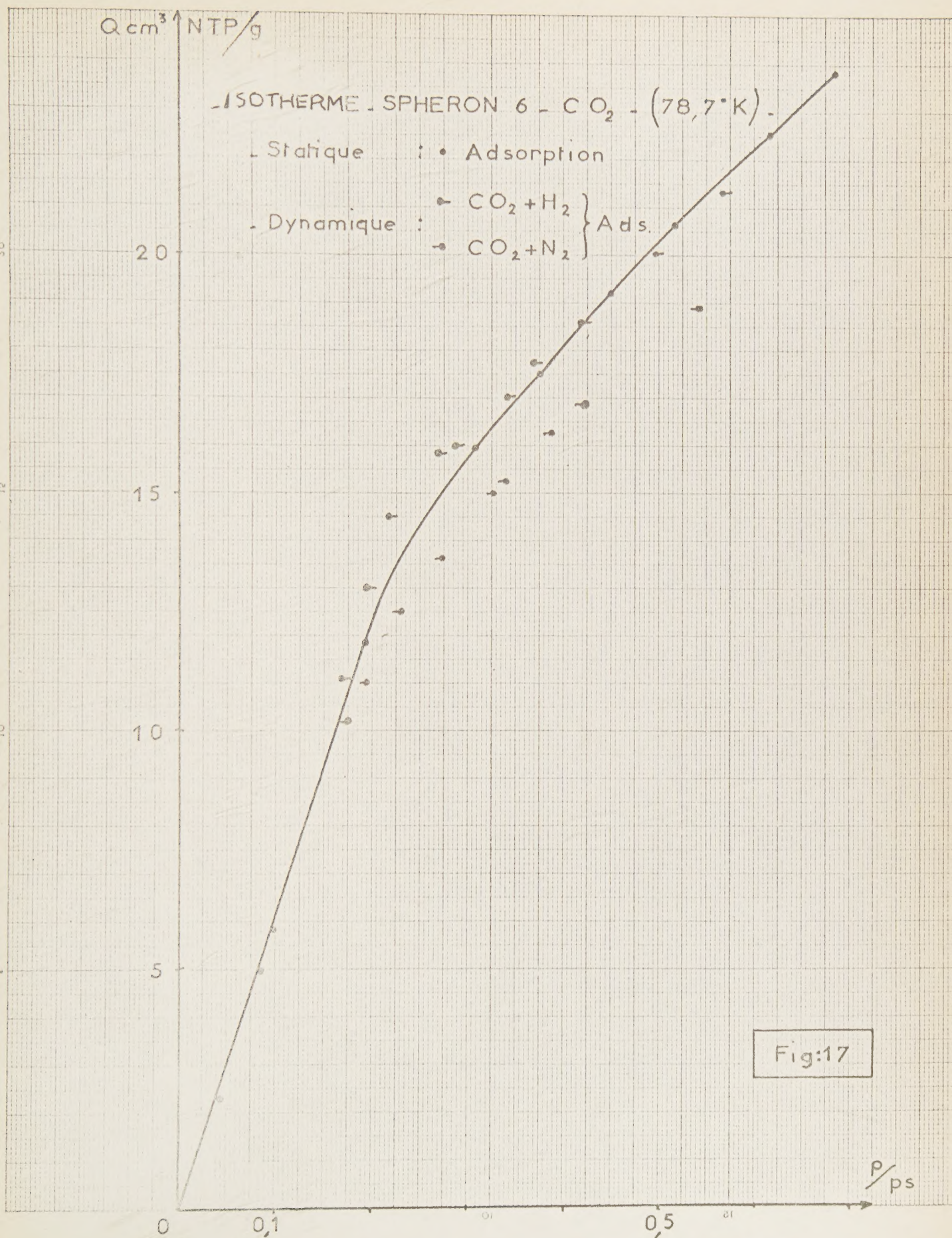
0,2

0,5

0,8

$\frac{p}{p_s}$

Fig:17



Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 15 septembre 1964
à l'Atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépot légal N° 014. M. MOUCHNINO Editeur
4^e trimestre 1964

